



قوانين الكون الأربعة

FOUR LAWS THAT DRIVE THE UNIVERSE

مؤلف:
د. محمد بن عبد الله بن محمد

مترجم:
عبد الله بن محمد





قوانين الكون الأربعة

FOUR LAWS THAT DRIVE
THE UNIVERSE

١٧٩١

١٧٩١

Peter Atkins

١٧٩١ - ١٧٩١

١٧٩١

١٧٩١ - ١٧٩١

١٧٩١ - ١٧٩١

١٧٩١ - ١٧٩١

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص. ١٧٩١ - الرياض ١١٥٣٤ - المملكة العربية السعودية



مقدمة المترجم

حينما أعلنت مطبوعات جامعة أكسفورد سنة ٢٠٠٧م عن قرب ظهور هذا الكتاب في الأسواق معلنة نبأه، سعت عبر جامعة الملك سعود لتبلي حق ترجمته إلى اللغة العربية. وقد تحقق لنا ذلك لعمري لا يخفى على الكيميائيين وزعمائهم الفيزيائيين والمهندسين أن التيرموديناميك الكيميائي يعد الأساس الأهم الذي تقوم عليه وتتبنى مختلف فروع هذه العلوم وتطبيقاتها.

غير أن الكثير من أصحاب هذه التخصصات يفتنون شيئاً من الصعوبة والغموض الذي يكتنف موضوعات هذا العلم والسبب وراء ذلك هو التقدير الضخم من الرياضيات الذي ينفي توظيفه في معظم أو حتى كل تفاصيله. ومن السليم به أن ارتباط هذا العلم بحياة الإنسان الفكرية والاجتماعية هو ارتباط مباشر ومحسوس. ولذلك بات من القيد وجود وسيلة أخرى لا تستند إلى الرياضيات ليسط هذا العلم وليضاح ارتباطه بحياة الإنسان.

وفي الحقيقة لم تكن هذه هي المحاولة الأولى، فقد قام بشيء من هذا القبيل الفيزيائي الألماني ماكس بلانك منذ عقود طويلة في كتابه الذي يحمل عنوان "رسالة في التيرموديناميك" الذي أعادت شركة منشورات دوفر في الولايات المتحدة الأمريكية سنة ١٩٤٥م طبع ترجمته إلى الإنجليزية، تلك الترجمة التي قام بها الكسندر أوفغ Alexander Ogg أستاذ الفيزياء في جامعة كيب تاون بجنوب أفريقيا سنة ١٩٢٦م وذلك عن طبعة الكتاب السابعة باللغة الألمانية التي نشرت سنة ١٩٢٢م. إلا أن عهد هذا الكتاب والتغيرات والتبدلات التي طرأت على هذا العلم، وإن كانت في أغلبها شكلية، طمرت كتاب بلانك حتى إنك لا تكاد تجد له ذكراً إلا فيما ندر.

ولا يعني في هذه القلعة سوى الاعتراف بأن الترجمة لم تكن لتتحقق بالصورة التي هي عليها الآن إلا بفضل الله ثم بالدعم الذي لقيه من الكثيرين الذين يتوجب علي شكرهم. فلقد هب الصديق أحمد الخاكي في مدينة لندن لمساعدتي على إتمام الكتاب فور نزوله السوق لتمكينني من الاطلاع عليه ومن ثم البادرة في تلبية إلى المركز فأنشروه على ذلك، كما أشكر مركز الترجمة في جامعة الملك سعود ممثلاً برئيسه الأستاذ الدكتور محمود بن أحمد سليم الدين منشي على حرصه على نيل حق ترجمة هذا الكتاب، وكذلك الزملاء في قسم الكيمياء الذين شجعوني على هذا العمل، وأخص بالذكر الأستاذ الدكتور عبد الله بن محمد العيوف، كما ينبغي علي شكر الأصدقاء والزملاء الدكتور عبدالمطيف النيث، والدكتور جمال الشراوي، والدكتور بدر البسام، الذين كثيراً ما جئت إليهم للمناقشة بغية الوصول إلى أفضل فهم لبعض من الآراء التي طرحها المؤلف، الذي لا يعني غير الاقتداء به لأقول إن ما تضمنته الترجمة من محاسن يعود لثل هذه النقاشات، أما مساوئها فعمدة بالاعتماد علىي. كما أشكر أخي وزميلي في قسم الكيمياء الأستاذ حسن ضبان، وذلك لما قدع من مساعدة وجهد في عملية إخراج الكتاب ليكون بالصورة التي بين أيديكم. أما بالنسبة لعنوان الكتاب فهو بلغة الأصلية:

"FOUR LAWS THAT DRIVE THE UNIVERSE"

وقد كان مزعماً أن يكون باللغة العربية:

"القوانين الأربعة التي تسير الكون"

ولكن المجلس العلمي بجامعة الملك سعود رأى، مشكوراً، إعادة النظر في ذلك، الأمر الذي حدا بمركز الترجمة في الجامعة، مشكوراً أيضاً، أن يجعله:

"قوانين الكون الأربعة"

وهو الذي يظهر به الكتاب الآن، ولعله الأقرب إلى الصواب، أو الأنسب.

أرجو من الله أن أكون قد وفقت في تقديم ما يفيد الكيميائيين والزملاء في التخصصات الأخرى، وله الحمد من قبل ومن بعد.

مقدمة المؤلف

هناك عدد ضئيل من القوانين الاستثنائية لا تصدى حجة باليد من بين مئات القوانين التي نصف الكون. هذه هي قوانين التيرموديناميك التي تلخص خواص الطاقة وتحولاتها من شكل لآخر. ولقد ترددت في تضمين كلمة "تيرموديناميك" في عنوان هذا الكتاب، الذي لا يخلو عن أن يكون إلا مقدمة موجزة عن الطاقة، وهي المظهر الأخاذ واللا محدود الأهمية من بين مكونات الطبيعة. وقد حدثني للتردد ما كنت أمله في أنك ستقرأ حول الموضوع إلى هذا الحد على الأقل، فكلمة "تيرموديناميك" لن توحي بأن القراءة ستكون حقيقة الظل. وبالتأكيد لا يمكنني الادعاء أنها ستكون كذلك. وفي الوقت الذي تجز فيه قراءة هذا الكتاب الصغير بعقل غدا أكثر قوة وجرأة، فستكون قد حزت على فهم أعمق لدور الطاقة في العالم. باختصار، ستكون قد عرفت ما الذي يسر الكون.

لا نعلم أن مفاهيم علم التيرموديناميك تنحصر في الآلات البخارية فحسب؛ بل إن دورها موجود تقريباً في كل شيء. ولا شك أن هذه المفاهيم قد زغت إبان القرن التاسع عشر حينما كان البخار يمثل الموضوع الأكثر إثارة في تلك الأيام، إلا أنه ما أن تمت صياغة قوانين علم التيرموديناميك وكشفت قواعده حتى بدأ واضعاً أن الموضوع سيمس مدى واسعاً للغاية من الظواهر، بدءاً بكفاءة المحركات والمضخات الحرارية وعمليات التبريد مروراً بالكيمياء، ووصولاً إلى عمليات الحياة. وسنبحر عبر هذه الظواهر فيما يلي من صفحات.

تضمن حفة اليد هذه أربعة قوانين، يبدأ ترفيعها، بشكل غير مناسب، بالصفر وينتهي بالرقم ثلاثة. يقدم أول اثنين منها (القانون الصفري والقانون الأول) خاصيتين

مكوفتين ولكن مبهمتان، وهما درجة الحرارة والطاقة. ويقدم ثالث الأربعة (القانون الثاني) ما يراه الكثير أنها الخاصة الأكثر تحييراً، وهي الإنتروبي، والتي أتى أن أتّين أنها أسهل استيعاباً من خاصيتي درجة الحرارة والطاقة اللتين تبدوان مكوفتين بشكل أكبر. يعدّ القانون الثاني واحداً من بين القوانين العظمى للعلوم على مدى التاريخ، وذلك لأنه يوضح لنا لماذا يحدث أي شيء، نعم أي شيء، كثيره جسم سالحن لو حتى تكوين فكره. أما رابع هذه القوانين (القانون الثالث) فدوره أكثر ما يكون تقنياً (technical)، غير أنه يكمل ثنية الموضوع وتُغفل تعليلاته وفي الوقت نفسه يحول دونها. ومع أن القانون الثالث يؤسس لحاجز بيننا من ملامسة درجة حرارة الصفر المطلق، أي من أن تكون ذوي برودة مطلقة، فسرى أنه تم إحراز صورة مرآة عجيبة وشادة لعالم يقطن تحت الصفر.

لقد نما علم الترموديناميك من المشاهدات الواقعة على الأجسام المحسوسة للمادة - محسوسة على درجة كذلك التي للالات البخارية في بعض الحالات -، ثم تم تأسيسه بدلالة الذرات والجزيئات، وذلك قبل أن يصبح الكثير من العلماء متأكدين من أن الذرات هي أكثر من مجرد آلات حاسبة. غير أن تفسير المشاهدات التي تصحبها بحواسنا البسيطة عبر طريقة أخرى غير قابلة للقياس الحسي، وذلك بدلالة الذرات والجزيئات لهو مصدر إثراء للموضوع برمته. وفي هذا الصدد سنأخذ بالحسبان السمات للعصدة على المشاهدة لكل قانون على حدة، ثم نفحص تحت السطح الفسوس للمادة لنكتشف الضوء الذي يبرز لنا من تفسير القوانين بدلالة المفاهيم ذات العلاقة بكنه الذرات.

خلاصة الأمر وقيل أن نشعر عن ساعدك وتبدأ بمشروع العمل لفهم طرق عمل هذا الكون، يتوجب عليّ أن أشكر سير جون رولنسون لتعليلاته المفصلة على مسودتين من مخطوطة الكتاب: لقد كانت تصالحة الرشيدة معينة للغاية، وإن بقيت بعض الأخطاء عاقلة فمردها دون ريب يعود إلى حيث اختلقت وإياه.

المحتويات

"	١٢١
†	١٢٢
Y	١٢٣
Yδ	١٢٤
α	١٢٥
β	١٢٦
δ	١٢٧
YΩ	١٢٨
Yβ	١٢٩
Yδ	١٣٠
Yα	١٣١

القانون الصفري: مفهوم درجة الحرارة

The Zeroth Law: The Concept of Temperature

جاءت فكرة القانون الصفري متأخرة بعض الشيء. فمع أنه كان معروفاً منذ زمن طويل أن وجود هذا القانون ضروري من أجل البناء النظري للثيرموديناميك، إلا أنه لم يكرم باسم ولا يرقم إلا في مطلع القرن العشرين. أي في الفترة التي كان عندها قد تأسس كل من القانون الأول والقانون الثاني. وأصبح من غير الممكن إعادة الترتيب. وكما سيتضح فإن كل قانون منها يقدم الأساس العملي لإظهار خاصية ثيرموديناميكية. إن القانون الصفري هو الذي يبين ويحدد الأساس لعنصر الخاصية التي لربما تكون الأكثر شيوعاً، ولكن في الحقيقة الأكثر لعموماً من غيرها وهي: درجة الحرارة.

وعلم الثيرموديناميك، كغيره من العلوم، يأخذ المصطلحات والكلمات المستعملة في حياتنا اليومية ويحول البعض القول إلى بحث عنها. ثم يقوم بتعديدها ويحولها ذات معنى خاصاً به محدداً بطريقة لا لبس فيها. وسنرى هذا الأمر يحدث خلال هذه المقدمة للثيرموديناميك. إنه يبدأ من نقطة دخولنا إلى هذا العلم. ففي الثيرموديناميك، يسمى الجزء من الكون الذي يكون في مركز اهتمامنا النظام *system* والنظام قد يكون قطعة حديد أو كأس ماء أو كرة أو جسم إنسان، بل قد يكون جزءاً محدداً من أي من هذه الأشياء. أما الجزء المتبقي من الكون، أي كل الكون متقوصباً منه النظام، فيسمى المحيط *surroundings*. فالعالم إذاً هو المكان الذي نلقب فيه بعملنا مشاهداتنا على النظام

واستنتاجاتنا خواصه. وكثيراً ما يكون المحيط مجرد حمام من الماء عند درجة حرارة ثابتة. غير أن محيطاً كهذا هو تقريب متحكم به كثيراً إذا ما قورن بال محيط الحقيقي، أي بيئة الكون. وهكذا نجد أن النظام ونظمته بشكلان معاً ما يسمى الكون *universe*. إنه وفي الوقت الذي نعني فيه كلمة الكون بالنسبة لنا كل شيء، فإنها قد لا تعني لأحد غير مودنا يمكن غير كأس ماء (هو النظام) مقعور في حمام مائي (هو المحيط).

يعرف النظام بحدوده التي تفصل بينه وبين محيطه. فإذا كان بالإمكان إضافة مادة إلى النظام أو إبطاء مادة منه، أي إذا كان النظام قادراً على أن يتبادل المادة مع محيطه، فإن النظام يوصف بأنه مفتوح *open*. العزول، أو بعبارة أظرف التكالس القويح، مثال لذلك، كونه لا يستطيع ببساطة سكب المادة منه أو فيه. أما إذا كانت حدود النظام متباعدة، بمعنى أنها غير منقذة للعادة، فإن النظام يوصف بأنه مغلق *closed*. تعد القابلية المتلفة بالحكم مثلاً لذلك. ولكن لو كانت حدود النظام متباعدة لزاء كل شيء، بمعنى بقاء النظام على حاله دون تغير، بمعنى النظر عن أي شيء يحدث في محيطه، فإن النظام يوصف بأنه معزول *isolated*. وبعد الدورق المفرغ الغلق بالحكام مثلاً قريباً جداً على ذلك.

تعتمد خواص النظام على الظروف المتكافئة. فعلى سبيل المثال، يعتمد ضغط الغاز على حجم الخيز الذي يشغله، ويمكن لنا أن نلاحظ أثر تغيير الحجم على الضغط لو كانت جدران النظام مرنة من الألياف الصخرية "الجدران المرنة" على أنه يعني أن كل جدران النظام قاسية وفي كل الاتجاهات عدا جزء أو قطعة محددة من هذه الجدران تكون هي الوحيدة المرنة أي القادرة على التحرك نحو الداخل والخارج، وعادة ما

تسمى المكبس *piston* بتلك تحيل مضخة الهواء المستخدمة لتفخ إطارات الدراجات الهوائية حينما نسد فتحتها بأصبعك.

نقسم الخواص إلى قسمين الخواص الشاملة *extensive properties* ، وهي التي تعتمد قيمها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام ، بمعنى أنها تعتمد على مدى *extent* هذه المادة ، ويمكن القول بأن كتلة النظام هي خاصية شاملة ، وكذلك حجمه. ولذلك فكيلوغرامان من الحديد يشغلان ضعف الحجم الذي يشغله كيلوغرام واحد من الحديد. أما القسم الثاني من الخواص فهو الخواص المركزة (أو للكثافة) *intensive properties* ، وهي الخواص التي لا تعتمد قيمها العددية على كمية المادة الموجودة في النظام ، بمعنى أنها مستقلة عنها. ويمكن اعتبار درجة الحرارة (وهما كانت قيمتها) ، والكثافة مثالين لهذه الخواص المركزة. فدرجة حرارة عينة ماء مأخوذة من خزان ماء ساخن حرك جيداً هي نفسها بغض النظر عن كمية الماء المأخوذة. وكذلك الأمر فإن كثافة الحديد هي 7.9×10^3 سواء كان الحديد الذي لدينا كيلوغراماً واحداً أو كيلوغرامين. وسنواجه العديد من الأمثلة لكلا النوعين خلال مسيرتنا في هذا الكتاب ، ومن المبرر المحافظة على معرفة الفرق بينهما.

بعد هذه التعريفات الغضابة ، سنلجأ الآن لاستخدام مكبس - أي قطعة معينة قابلة للحركة ضمن حيز النظام - بنية تقديم مفهوم هام يكون أساساً تعتمد عليه التقديم أحجية أو لغز درجة الحرارة والقانون الصفري نفسه.

نفرض أن لدينا نظامين متطابقين لكل منهما مكبس في أحد جوانبه، وكل مكبس مثبت في موضعيه بحيث يتكئنا من جعل الإزاحة غير مرئية أي غير قابلة للتعديل أو الاكتماش (الشكل رقم 1.1). والمكبسان موصولان ببعضهما بعضاً بواسطة قضيب صلب بحيث إذا تحرك أحدهما نحو الخارج تحرك الآخر نحو الداخل. إذا أنزلنا المشيكن من مكانيهما وعمل المكبس الأيسر على دفع المكبس الأيمن إلى داخل الإزاحة الأيمن فسنستج أن الضغط على اليسار كان أعلا من الضغط على اليمين حتى ولو لم تكن قد قسنا الضغطين

مباشرة. ولو كان الذي قد لازم في الحركة التكرس الأيمن لاستنتجنا أن الضغط إلى اليمين كان هو الأعلى. ولو انتهت عملية نزح الشبكين بعدم التحرك في أي من الاتجاهين لاستنتجنا أن الضغطين كانا متساويين. إن التعبير الفني الذي يطلق على الطرف الناتج عن تساوي الضغطين هو التوازن الميكانيكي، *mechanical equilibrium*. وبالنسبة لشعاع الليزر موازن، يحدث عدم حدوث أي شيء مهما حدث أو على الأقل شيئاً. ونسعى أن نعيد هذا الطرف للحقن التوازن تنمو كلما تقدمنا في معرفة القوانين.



في حالة التوازن الميكانيكي، يكون الضغط في كلا الطرفين متساوياً. إذا كان الضغط في الطرف الأيسر أكبر من الضغط في الطرف الأيمن، فإن السائل سيتحرك من اليسار إلى اليمين حتى يتساوى الضغط في كلا الطرفين. وبالعكس، إذا كان الضغط في الطرف الأيمن أكبر من الضغط في الطرف الأيسر، فإن السائل سيتحرك من اليمين إلى اليسار حتى يتساوى الضغط في كلا الطرفين.

لنحتاج إلى مظهر أكثر للتوازن الميكانيكي: نعم يبدو هذا المظهر بديهياً هنا، ولكنه هو الذي يؤسس للعامل الذي سنحتاج إليه عند تقديم مفهوم درجة الحرارة. افترض وجود نظامين A و B أصبحا في حالة توازن ميكانيكي بعدما فزعنا مشبكهما، أي أن ضغطهما أصبحا متساويين. افترض الآن أننا فصلنا النظام A عن النظام B ووصلناه بنظام ثالث هو C مجزأً هو الآخر بنفس، وأنت لم تلاحظ حدوث تغير؛ استنتج أنكما في حالة توازن ميكانيكي. وبقدرة أن نواصل الاستنتاج أن ضغطهما متساويان. افترض الآن أننا فصلنا النظام C عن النظام A ووصلناه بالنظام B، فإذنا سنكون على يقين ويكون إقام التجربة بأن ما سيحدث هو لا شيء. إن تساوي A مع B

ومع C في الضغط يجعلنا متساويين من تساوي A مع C في الضغط أيضاً، وأن الضغط هو مؤشر عام *universal* لتبادل بواسطة على التوازن الميكانيكي.

الآن لنقل من الميكانيكا إلى الترموديناميك وعالم القانونين الصغري. افترض أن النظام A جدراناً معدنية قاسية، وكذلك الأمر بالنسبة للنظام B حينما نجعل النظامين في حالة تماس، فإنه قد بطراً عليهما شيء من التغير القيزيائي، كأن يتغير ضغطهما أو قد نرى، من خلال ثقب، تغيراً في اللون. إننا نغير عن ذلك بقولنا حسب كلامنا اليومي "إن الحرارة قد انتقلت من أحد النظامين إلى الآخر" ومن ثم حدث تغير خواصهما. لا تحليل مع هذا أننا نعرف الآن ما هي الحرارة: قبلنا السر الثامن هو بيان القانون الأول، ونحن بعد نسأ حتى عند القانونين الصغري

حتى ولو أن النظامين مصنوعان من معدن فإن الحالة قد تكون عدج حدوث تغيرات عند تماسهما، وعندئذ نقول إنهما في حالة توازن حراري *thermal equilibrium*. حل بالاعتبار الآن ثلاثة أنظمة (الشكل رقم ١، ٢)، تماماً مثلما كنا نتحدث عن حالة التوازن الميكانيكي. لقد ثبت أنه إذا وضع النظام A في حالة تماس مع النظام B ووجد أنهما في حالة توازن حراري، وكذلك إذا وضع النظام B في حالة تماس مع النظام C ووجد أنهما في حالة توازن حراري أيضاً، فإنه تبعاً لذلك إذا وضع النظام C في حالة تماس مع النظام A فستجد دائماً أنهما في حالة توازن حراري. هذه النتيجة التي يجوز لنا وصفها بأنها "غير ذاتية بال" هي في الواقع المبنى الأساسي للقانونين الصغري

الترموديناميك الكيميائي *the second law of chemical thermodynamics*

إذا كان A في حالة توازن حراري مع B ، و B في حالة توازن حراري

مع C فإن C سيكون في حالة توازن حراري مع A .

وبال قانونين الصغري منبثقاً على أنه مثلما أن الضغط هو خاصية فيزيائية نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، بغض النظر عن تركيبها وكميتها، في

حالة توازن ميكانيكي عند قياسها، فإن لها خاصية فيزيائية أخرى موجودة نستطيع بواسطتها معرفة متى ستكون الأنظمة، وبغض النظر أيضاً عن تركيبها وكميتها، عند قياسها في حالة توازن حراري. نسمي هذه الخاصية: درجة الحرارة *temperature*.

بقدرتنا الآن نخلص العبارة الخاصة بالتوازن الحراري فيما بين الأنظمة الثلاثة ببساطة، وذلك بالقول: أن جميعها متساوية في درجة الحرارة. إننا وحتى الآن لا ندعي أننا نعرف ما هي درجة الحرارة، فكل ما نقوم به مجرد إدراك أن القانون الصفري يشير إلى وجود معيار للتوازن الحراري: إذا تساوت درجتا حرارة نظامين، لمزجها سيكونان متوازنين حرارياً متى جعلنا معيارين من خلال جدران موصلة. وستتطلب المتابعة لهذا البعثة اعدام حدوث شيء.



إذا كانت درجة حرارة النظام A تساوي درجة حرارة النظام B، ودرجة حرارة النظام B تساوي درجة حرارة النظام C، فإن درجة حرارة النظام A تساوي درجة حرارة النظام C.

هذا هو القانون الصفري للديناميكا الحرارية.

إذا كانت درجة حرارة النظام A تساوي درجة حرارة النظام B، ودرجة حرارة النظام B تساوي درجة حرارة النظام C، فإن درجة حرارة النظام A تساوي درجة حرارة النظام C.

هذا هو القانون الصفري للديناميكا الحرارية.

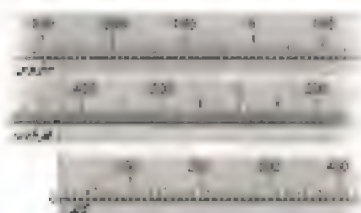
تستطيع الآن إثراء حصيلة المفردات الترموديناميكية بالتحتين أخريين: الأولى هي مفردة: الجدار الديالثيرمي، أو الجدار المُعزَّل للحرارة *diathermic wall* الجدار المُعزَّل للحرارة هو الذي يكون قابلاً ويسمح بحدوث تغير في الطاقة حينما يسمح النظامين متعلقين بالتماس. يوصف ذلك بلغة الفصل الثاني *الطاقم* بأنه يسمح بمرور الحرارة، إن كلمة الديالثيرم مشتقة من كلمتين يونانيتين، الأولى: *ديا* وتعني "خبر"، والثانية *ثيرم*: وتعني "حرارة". تخالفت المعتادة للجدران الديالثيرمية (المُعزلة للحرارة) هي العنينة، ولكن أي مادة أخرى موصلة للحرارة ستقوم بنفس العمل. تعد القلود أو ألواح الديالثيرم تسمح بعبور الحرارة، إن عدم حدوث تغير للبليل على إما تصاوي درجة الحرارة، وأما - إن كنا نعرف أنهما مختلفتان - أن الجدران ليست ديالثيرمية، أي غير متفذة للحرارة يوصف هذا النوع من الجدران بأنه *adiabatic* أي جدار *أديباتي* أو حسب الترجمة العربية *جدار مكشوم*. وتستطيع أن نتوقع أن الجدران *أديباتية* متى ما كانت عازلة للحرارة، مثل الدورق الفخار، أو إذا كان النظام محاطاً بإستنج البولي ستايرين.

القانون الصفري هو أساس وجود الترمومتر (ميزان الحرارة)، أي الجهاز الذي تعكس به درجة الحرارة الترمومتر هو حالة خاصة للنظام B الذي تحدثنا عنه سابقاً. هو نظام له خاصية يمكن له أن يتغير إذا ما وضع في حالة تماس مع نظام ذي جدران متفذة للحرارة (ديالثيرمية). نستفيد الترمومترات الترموديناميكية من خاصية التمدد الحراري للزئبق أو من خاصية التغير في الخواص الكهربائية للمواد بتغير درجة الحرارة، ومن ثم فإنه إذا كان لدينا النظام B (وهو الترمومتر) وجعلناه في حالة تماس حراري مع النظام A، ولم يحدث نتيجة لذلك أي تغير للترمومتر، ثم جعلنا الترمومتر في حالة تماس مع النظام C، ولم يحدث له أيضاً أي تغير، فإنه بتقديرنا أن نقرر أن النظامين A و C لهما درجة الحرارة نفسها.

توجد عدة تدريجات لدرجة الحرارة، أما كيفية إيجاد كل منها فتعد أصلاً من العقول الخاصة بالفنانين الثاني (انظر الفصل الثالث). ولكن، حتى ولو كان ذلك ممكناً، سيكون من الصعب عدم الرجوع إلى هذه التدريجات إلا بعد الفصل الثالث، خاصة وأن الجميع يعرفون تدريج سزيوس (التدريج الشوي) وتدرج فهرنهايت. صمم الفلكي السويدي أندروز سزيوس *Anders Celsius*، المولود سنة ١٧٠١م والثوفى سنة ١٧٤٤م - والذي سمي التدريج المذكور سابقاً باسمه - تدريجاً يتجمد فيه الماء عند 100°C ويغلي عند 0°C ، وهو العكس للصورة الشائعة من تدريجه 0°C و 100°C على التوالي. أما الألماني دانيال فهرنهايت *Daniel Fahrenheit*، المولود سنة ١٦٨٦م والثوفى سنة ١٧٦٣م، فهو أول من استعمل الرزق في thermometer. ولقد وضع الدرجة 0 لأدنى درجة حرارة لممكن من الوصول من خلالها خليط من الثلج والخلج والماء، ووضع الدرجة 100 لدرجة حرارة جسمه هو شخصياً وحسب هذا التدريج يتجمد الماء عند ٣٢ درجة فهرنهايت (الشكل رقم ١.٣).

كانت الثلاثة المواقفة لتدريج فهرنهايت، (إبان ذلك الزمن البدائي من السابعة التكنولوجية، هي أن الحاجة إلى قيم سالبة كانت نادرة، ومع هذا وكما سنرى هناك درجة حرارة صفر مطلق، أي صفر لا يمكن تخيله، حيث لا معنى للقيم السالبة إلا في حالة شكلية معينة، ليست تلك التي تعتمد على تقنية ذلك الزمن (انظر الفصل الخامس). ولذلك لمن الطبيعي أن تقيس درجات الحرارة بمعدل الصفر 0 عند أدنى صفر تكون المرافقة عليه ممكناً، والوصول إليه ممكن هو الآخر، وأن تشير إلى أن هذه الدرجة هي درجة الحرارة التيرموديناميكية *thermodynamic temperature*. يرمز لدرجة الحرارة التيرموديناميكية بالحرف T . وفي هذا الكتاب أينما ورد هذا الرمز فإنه يعني درجة الحرارة المطلقة، حيث إن $T = 0$ تعني أدنى درجة حرارة ممكنة. إن أكثر تدريجات درجة الحرارة التيرموديناميكية شيوعاً هو تدريج كلفن *Kelvin scale*، الذي يستعمل

درجات لها نفس مقياس درجات سيلزيوس ، وتسمى باسم درجات كالفن ("kelvin") ويرمز لها بالرمز K حيث يتجمد الماء على هذا التدرج عند 273 K (أي فوق الصفر المطلق بعدد من الدرجات يساوي 273 درجة بمقياس درجات سيلزيوس ، ولا تستخدم في التدرج كالفن إشارة الدرجة التي يرمز لها بدائرة صغيرة مرتفعة^١) ، ونختي عند 373 K. ويمكن بطريقة أخرى القول إن الصفر المطلق يقع عند 273°C. في أحيان أخرى قد يصادفك تدرج راكنين *Rankine* ، وفيه يعبر عن الدرجات المطلقة بدرجات لها نفس مقياس درجات فهرنهايت.



١- [١] [٢] [٣] [٤] [٥] [٦] [٧] [٨] [٩] [١٠] [١١] [١٢] [١٣] [١٤] [١٥] [١٦] [١٧] [١٨] [١٩] [٢٠] [٢١] [٢٢] [٢٣] [٢٤] [٢٥] [٢٦] [٢٧] [٢٨] [٢٩] [٣٠] [٣١] [٣٢] [٣٣] [٣٤] [٣٥] [٣٦] [٣٧] [٣٨] [٣٩] [٤٠] [٤١] [٤٢] [٤٣] [٤٤] [٤٥] [٤٦] [٤٧] [٤٨] [٤٩] [٥٠] [٥١] [٥٢] [٥٣] [٥٤] [٥٥] [٥٦] [٥٧] [٥٨] [٥٩] [٦٠] [٦١] [٦٢] [٦٣] [٦٤] [٦٥] [٦٦] [٦٧] [٦٨] [٦٩] [٧٠] [٧١] [٧٢] [٧٣] [٧٤] [٧٥] [٧٦] [٧٧] [٧٨] [٧٩] [٨٠] [٨١] [٨٢] [٨٣] [٨٤] [٨٥] [٨٦] [٨٧] [٨٨] [٨٩] [٩٠] [٩١] [٩٢] [٩٣] [٩٤] [٩٥] [٩٦] [٩٧] [٩٨] [٩٩] [١٠٠]

سأقوم في كل فصل من الفصول الثلاثة الأولى بتقديم خاصية من زاوية نظر مرآة خارجي. ثم سأروي لهما تبين كيف أن الخاصية تفقد جلية عبر التفكير لهما بمرآة داخل النظام الحديث عن "داخل" النظام، أي تركيب بدلالة الذرات والجزيئات، هو أمر دقيق أو غريب، بالنسبة للثيرموديناميك التقليدي (الكلاسيكي)، ولكنه يفسح لهما أفقاً، والفهم هو مغزى العلوم

التيرموديناميك (التقليدي) الكلاسيكي هو ذلك الجزء من التيرموديناميك الذي التفت إبان القرن التاسع عشر قبل أن يفتتح أحد بشكل كامل حقيقة القرات، حيث كانوا يهتمون بالعلاقات القائمة بين الخواص الكلية *bulk properties*، أي خواص الجسم المغموس بالخواص البشرية. وبالمكانك دراسة التيرموديناميك الكيمائي لهماً وتعاملت حتى ولو كنت لا تصدق بوجود القرات. وفي نهاية القرن التاسع عشر، أي حينما غدت القرات حقيقة مسلماً بها نشأت صورة جديدة للتيرموديناميك هي **التيرموديناميك الإحصائي** *statistical thermodynamics*، والذي سمى إلى معرفة الخواص الكلية للمادة بدلالة ذراتها المكونة لها وبمثل كلمة "إحصائي" الموجودة في هذا الاسم، أي في "تيرموديناميك الإحصائي". على حقيقة أنه عند دراسة الخاصية الكلية فإننا لسنا بحاجة لأن نفكر بسوك كل ذرة من القرات على حدة، بل أننا بحاجة إلى التفكير بمعدل سوك عدد هائل من القرات. فمثلاً ينشأ ضغط الغاز بفعل اصطدامات جزيئاته بجدران الإناء الموجودة فيه، ومع هذا فلهذا ونقاساً للضغط لا يستدعي حساب مساهمة كل جزيء على حدة: يكفي أن نعرف معدل وإبل اصطدامات كل الجزيئات بالجدران، باختصار، فإنه في الوقت الذي يتعامل فيه **التيرموديناميك** *thermodynamics* مع سوك كل جسم على القرات فإن **التيرموديناميك** *thermodynamics* يتعامل مع معدل سوك العدد الكلي من الأجسام. والفهم الأساسي في علم التيرموديناميك الإحصائي الذي يعيننا في هذا الفصل هو معادلة استنبطها لادويج بولتزمان Ludwig Boltzmann، التولد سنة ١٨٤٤م والتوفي سنة ١٩٠٦م. قرب نهاية القرن التاسع عشر. كان ذلك قبل إنقذاده على الانتعاش بشرة وجزء، والذي كان من أسبابه معارضة لألكاره لم يطلقها وبتمثلها من زملائه الذين كانوا غير مقتنعين بوجود القرات وبمثل ما قدم القانون الصغري مفهوم درجة الحرارة انطلاقاً من الخواص الكلية للمادة. فإن ما استنبطه بولتزمان قد قدم نفس المفهوم انطلاقاً من وجهة نظر الذرات، بل وأضاء معنى درجة الحرارة

والفهم طبيعة معادلة بولتزمان، علينا بحاجة إلى معرفة أن القدرة يمكن أن توجد بطاقات محددة فقط. ومع أن هذا هو مجال علم ميكانيكا الكم، إلا أننا لسنا بحاجة لأي من تفاصيل هذا العلم، عند هذه النتيجة (الذرة لا توجد إلا بطاقات محددة). عند درجة حرارة معينة، من الشئور الكلي، فإن جمعاً لعدد كبير من الفرات سيصلح بعضاً من الفرات عند إحدى حالة طاقة (حالة الجمود ground state)، وبعضاً آخر عند حالة من طاقة أعلى، وهكذا أيضاً، مع تنافس في الأعداد ذات الطاقات الأعلى فالأعلى. وحينئذ تستقر أعداد الفرات لكل حالة من حالات الطاقة عند مقادير محددة، حيث يقال إنها وصلت إلى ما يعرف باسم تعديلات السكان عند 'التوازن'، أي أعداد الفرات عند التوازن لكل حالة طاقة equilibrium populations، سنحل، ومع أن الفرات تستقر في التفاضل فيما بين السويات، فإن عدد الفرات الخاص بكل حالة من حالات الطاقة يبقى ثابتاً دون تغير. ولقد تبين أن هذه التعديلات يمكن حسابها من معرفة طاقات الحالات، ومن معرفة معادلات وحيد يرمز له بالرمز λ (أينما).

وتوجد طريقة أخرى للتفكير بهذه المسألة، وهي التفكير بمجموعة أرفف مشتقة في جدار على ارتفاعات مختلفة، حيث تمثل الأرفف الحالات المسموح بها، وتقل الارتفاعات كميات الطاقة المسموحة بأن تكون عليها هذه الحالات. ولتجدر الإشارة إلى أن طبيعة هذه الحالات ليست مهمة؛ فقد تكون انعكاساً لحركات انتقالية أو دورانية أو اهتزازية للجزيئات. لم سنفكر بقذف كرات (مثل الجزيئات) نحو الأرفف، ثم نحدد أين حطت هذه الكرات. سيعين لنا أن التوزيع الأكثر احتمالاً للسكان population، (أي لعدد الكرات الذي حط فوق كل رف) لعدد كبير من عمليات القذف، يمكن التعبير عنه بدلالة ذلك المعامل المتفرّد β .

يسمى التوزيع الناتج والتحكم للجزيئات على مستويات الطاقة المسموح بها، أو الكرات فوق الأرفف، توزيع بولتزمان Boltzmann distribution، ونظراً للأهمية

القوى لهذا التوزيع لأن الأمر يستدعي معرفة صيغته. والتبسيط اللاحق سيعبر عن هذا التوزيع بدلالة نسبة تعداد الجسيمات التي تقع في أوتخذ حالة معينة، وهذه الحالة ذات طاقة قدرها ϵ ، إلى تعداد الجسيمات التي تقع في أو تحتل حالة الجمود ذات الطاقة صفر 0:

$$e^{\beta \epsilon} = \frac{\text{Population of state of energy } \epsilon}{\text{Population of state of energy } 0}$$

وهكذا نرى أن تعداد الجسيمات يتناسب بشكل أساسي مع زيادة طاقة الحالة، أي توجد في الأرتف العلوية كرات أقل مما هو موجود في السفلية كما نرى أنه كلما ازدادت قيمة الجاهز β ، كلما نقص تعداد الجسيمات في المستوى المعني وأخذت الكرات تهبط نحو الأرتف الأقل في الطاقة. وبذلك فإنها تحافظ على توزيعها الأساسي ولكن تعدادها يأخذ بالتلاشي بشكل متزايد بزيادة الطاقة.

وعند استعمال توزيع بولتزمان لحساب خواص تجمع من الجزيئات، كحساب متوسط عينة غازية، فإنه قد تبين إمكانية إنجاز ذلك بمعكوس درجة الحرارة المطلقة، وعلى وجه الخصوص $\beta = 1/kT$ ، حيث k هو ثابت بولتزمان $k = 1.38 \times 10^{-23}$ ، ولجعل β على نفس مقاييس درجة الحرارة المطلقة فإن لهية k ستكون $K^\circ / 1.38 \times 10^{-23}$ والنقطة التي ينبغي تذكرها هنا هي أنه وبسبب التناسب العكسي بين درجة الحرارة و β فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة انخفضت β والعكس صحيح^(١).

له عدد من النقاط تستحق أن تؤخذ بالحسبان:

أولاً: إن الأهمية الكبرى لتوزيع بولتزمان تكمن في أنه يكشف مدى الأهمية الجزيئية لدرجة الحرارة، فدرجة الحرارة هي الوتر الذي يربط بين التوزيع الأكثر

(١) - $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^\circ$ ، حيث k هو ثابت بولتزمان $k = 1.38 \times 10^{-23}$ ، ولجعل β على نفس مقاييس درجة الحرارة المطلقة فإن لهية k ستكون $K^\circ / 1.38 \times 10^{-23}$ والنقطة التي ينبغي تذكرها هنا هي أنه وبسبب التناسب العكسي بين درجة الحرارة و β فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة انخفضت β والعكس صحيح.

احتمالاً لتعدادات الجزئيات على حالات الطاقة الموجودة لنظام في حالة توازن لمجتمع تكون درجة الحرارة مرتفعة (القيمة β منخفضة) فإن حالات الطاقة للشقولة بأعداد كبيرة من الجسيمات تكون كثيرة، وحيثما تكون منخفضة (القيمة β مرتفعة)، فإن حالات الطاقة للشقولة بأعداد يندد بها هي فقط تلك القريبة من حالة اعتماد (البنكي) رقم 1.1.4. وبمثل النظر عن الأعداد التقية للتعدادات، فإنها وبلا تفاوت تخضع للتوزيع أسّي من النوع الذي تعطيه لنا معادلة بولتزمان. أما بدلالة كراتنا وأولفنا فإن درجة الحرارة المنخفضة (β المرتفعة)، تعني أن لدينا للكرات نحو الأرفق ضعيف بحيث لا يتيح لها أن تصل وتشتغل إلا تلك الحالات السفلية، في حين تعني درجة الحرارة المرتفعة (β المنخفضة) أن لدينا للكرات غوها قوي بما يتيح لها أن تصل وتشتغل حتى تلك الأرفق العلوية. وبهذا يمكن القول إن درجة الحرارة لا تتعلق عن أن تكون معياراً ليحصر التعدادات النسبة للجزئيات في مستويات الطاقة لنظام في حالة توازن.

[illegible]

ثانياً: يُعد المعامل β معياراً طبيعياً للتعبير عن درجة الحرارة، إنه طبيعي أكثر من درجة الحرارة T نفسها. وللسبب الذي سترى فيه أن درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0$) لا يمكن الوصول إليها، أو المحافظة عليها، من خلال عدد محدود من الخطوات، وهو أمر قد يكون محيراً، فإن ما هو مقاليه، وبدرجة أقل بكثير من ذلك، هو أن قيمة β نهائية للمعامل β (أي قيمتها عند الصفر المطلق) لا يمكن الوصول إليها أو المحافظة عليها من خلال عدد محدود من الخطوات. ولكن ومع أن β هي الأداة من الناحية الطبيعية أكثر من غيرها للتعبير عن درجة الحرارة، فإنها غير ملائمة للاستخدام اليومي. فعلاً لجهد الماء عند 0°C (273 K) يقابلها أن:

$$\beta = 2.65 \times 10^{26} \text{ K}^{-1}$$

في حين تقابل غليانه عند 100°C (373 K) القيمة:

$$\beta = 1.91 \times 10^{26} \text{ K}^{-1}$$

وهذه ليست قيمةً يسهلها الإنسان بسهولة ويسر. ولا يُعبرُ القيمة:

$$\beta = 2.58 \times 10^{26} \text{ K}^{-1}$$

المعطة للدرجة 10°C ، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم بارد في منطقة ما من الكرة الأرضية، أو القيمة:

$$\beta = 2.67 \times 10^{26} \text{ K}^{-1}$$

المعطة للدرجة 20°C ، التي يمكن أن تعد درجة حرارة يوم دافئ في المنطقة نفسها.

ثالثاً: يأتي وجود الثابت k وقيمته، كنتيجة لإصرارنا على استعمال توزيع اصطلاحي لدرجة الحرارة عوضاً عن التوزيع اليكسبي المتعدد على β إن تدرجات لورنجهات وسيلزويوس وكلفن هي تدرجات مضطربة: فمطلوب درجة الحرارة، β ، كمقياس لها بعد طبيعياً أكثر وذو معنى أعمق. ومع هذا فليس من آمن برأيي بأن يقلل به وقتك لتكون تدرجاً وسطوة بساطة أوقامه، مثل 0 و 100 ، بل حتى 50 و 212 ، قد تجلرت في ثقافتك. إضافة إلى كونها ملائمة أكثر للاستعمالات اليومية.

ومع أن ثابت بولتزمان k يدرج عادة كـثابت الثوابت الأساسية، فإنه في الحقيقة ليس إلا تعويضاً عن غلطة تاريخية، فلو أن ما توصل إليه لادويج بولتزمان كان سابقاً لما توصل إليه مهربايت وسيلزيوس لكنا قد رأينا أن k هي القياس الطبيعي لدرجة الحرارة، ولكننا قد اعتدنا على التعبير عن درجة الحرارة بوحدة مقلوب الجول، بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم منخفضة من k وللأجواء الباردة قيم مرتفعة. ولكن الاصطلاح الرامن قد توسع بحيث تكون للأجواء الساخنة قيم مرتفعة لدرجة الحرارة وللأجواء الباردة قيم منخفضة. وبحيث إن $k = 1/2$ ، وذلك من أجل إحداث توافق فيما بين القياس الطبيعي لدرجة الحرارة الشد على k ، مع ذلك الاصطلاح الشامل بعمق والشد على k ، ولذلك فما ثابت بولتزمان سوى معامل تحويل بين تدرج اصطلاحي واسع وتدرج آخر كان شائعاً إدراكه سبياً في علم نيبي. فلو أن الناس قد نبهوا إلى قياس لدرجة الحرارة لا كانت هناك ضرورة لثابت بولتزمان.

سنتهي هذا القسم بملاحظة ذات إيحائية أكثر لقد رشحنا الآن حقيقة أن درجة الحرارة والذات k هي معاديل عن توزيع جزيئات نظام معين، عند حالة توازن قائم، فيما بين مستويات الطاقة المتوفرة. إن أحد أبسط الأنظمة التي يمكن تحليلها في هذا السياق هو الغاز الكامل (أو المثالي)، والذي تتخيل فيه الجزيئات حشواً تسودها القوضى، بعضها سريع وبعضها بطيء، تسير في خطوط مستقيمة حتى يصطدم الجزيء منها بجزيء آخر مما يحرف مساريهما في الاتجاهات الأخرى وبسرعات غير التي كانت، وتُظهر الجفزان بولان من الصدمات محدثة بذلك ما تفسره على أنه الضغط. الغاز هو تجمع طوموري من الجزيئات (الكلماتان الإنجليزيان معاً أي غاز ومعه أي قوضى) يتأمن جفزان لعمري واحدك، قوضوي في توزيعه في الفراغ، وقوضوي في توزيع سرعاته الجزيئية. وكل سرعة تسمى طاقة حركية معينة، ولذلك يمكن، من خلال توزيع الجزيئات على حالات طاقتها الانتقالية الممكنة، استخدام توزيع بولتزمان للتصير عن توزيع سرعات

عند هذا الحد، لن تكون لنا فكرة خلاصة نضعها في بعض كلمات. من الخارج، أي من وجهة نظر مراقب موجود في المحيط، كما هي الحالة دومًا، فإن درجة الحرارة هي خاصية تكشف ما إذا كانت أنظمة معينة، في حالة تماس من خلال حدود منفذة للحرارة (دياليزية)، هي في حالة توازن حراري - أي عند درجات حرارة متساوية - أو ما إذا كان هناك تغيرٌ سيحدث في الحالة نتيجة للتماس - أي عند درجات حرارة غير متساوية - إلى أن تتساوى درجات الحرارة. أما من الداخل، أي من وجهة نظر مراقب محوري "ميكروسكوبي" حال البصر موجود داخل النظام، أي مراقب قادر على أن يبين توزيع الجزيئات على مستويات الطاقة الحرارية، فإن درجة الحرارة هي المبدأ الوحيد الذي يجرى عن تلك التعدادات. حيث سيحتاج لهذا المراقب أن يرفع درجة الحرارة ليجعل التعدادات عند نحو المستويات الأعلى في الطاقة، في حين أن خفضها سيجعل الجزيئات تنسحب في المستويات الأقل في الطاقة. وعند أي درجة حرارة كانت، فإن التعداد النسبي لحالة معينة من الطاقة يتفاوت أسيًا مع طاقة الحالة وشغل الحالات الزائدة في الطاقة والمزيد من الجزيئات كلما ارتفعت درجة الحرارة، يعني أن جزيئات أكثر وأكثر حركات تتحرك (حتى وديانًا واعتزازًا بقوة أكبر فأكبر، أو أنه يعني بالنسبة للمواد الصلبة، أن الذرات المأسورة في مواقع محددة، ستتخذ بشدة أقوى لأقوى في هذه المواقع، لئلا ينطرب ودرجة الحرارة يسيران معًا يداً بيد

القانون الأول: حفظ الطاقة

The First Law: The Conservation of Energy

القانون الأول عادة لا يتطلب الكثير حتى يُستوعب، وذلك لكونه امتداداً للقانون لحفظ الطاقة *law of conservation of energy*، الذي ينص على أن الطاقة لا تُفنى ولا تُستحدث، بمعنى أنه مهما كانت كمية الطاقة عند بداية الـكون فإنها ستكون هي نفسها عند نهايته. غير أن التيرموديناميك موضوع دقيق، والقانون الأول أكثر إثارة من مجرد ما توحي به هذه الملاحظة. إضافة إلى ذلك، فعلمنا أن القانون الصغري قد أعطى دفعة لتقديم خاصية "درجة الحرارة" وتوطيحتها، فإن القانون الأول يحفز هذا التقديم، ويساعد على توضيح معنى المفهوم الدائم لكلمة "الطاقة".

ستعرض في مسهل حديثاً بأننا لا نملك أدنى فكرة عن هذه الخاصية، إنما ستعرض عند تقديمنا للقانون الصغري حينما لم تقترض مسبقاً أن أية شيء ينشأ علينا أن نسميه "درجة الحرارة"، لنجد أنه ذلك أننا القوم قد قرض نفسه علينا ضعيفاً في القانون، إن كل ما ستعرض أننا نؤمنه هو المفاهيم الراسخة للميكانيكا والديناميكا كالكتلة والوزن والقوة والتشغيل وسيكون لهما الفكرة "التشغيل"، على وجه الخصوص، هو الأساس الذي تبني عليه كل هذا العرض.

التشغيل work: هو الحركة ضد قوة معاكسة. نحن نملك شغلاً حينما نرفع شيئاً ثقلاً باتجاه معاكس للجاذبية ونقدّر الشغل الذي نبذل يعتمد على كتلة الجسم، وقوة الجاذبية، والارتفاع الذي تم إيصال الجسم إليه. أنت بذاتك قد تكون هذا الشغل أو الجسم، فأنت

تبدل شغلًا عند صعودك على الدرج : الشغل الذي تبذله يتناسب مع كل من وزنك والارتفاع الذي وصلت إليه في صعودك. كما أنك تبذل شغلًا عندما تقود دراجتك الهوائية باتجاه معاكس لاتجاه الريح : كلما كانت الريح أشد والمسافة التي تقطعها أطول كلما كان الشغل الذي عليك أكبر. أنت تبذل شغلًا حينما تلمط أو تضغط زئيركًا : الشغل الذي تبذله يعتمد على قوة الزئيرك والمسافة التي مضًا إليها أو مضط.

كل تلك الأشغال مكافئة لرفع الثقل. فعلاً ، لو فكرنا بمط زئيرك ووصلنا الزئيرك المملووط بيكرة ونقل . ليعقدورنا متابعة المسألة التي سيرفع إليها الثقل حينما يعود الزئيرك إلى وضعه السابق. إن مقدار الشغل المبذول لرفع كتلة قدرها m (ولنقل 50 kg مثلاً) مسافة تبعد عن سطح الأرض مسافة قدرها h (ولنقل مترين مثلاً) ، يمكن حسابه من المعادلة :

$$\text{work} = \text{weight}$$

$$\text{الشغل} = \text{الكتلة} \times \text{التسارع} \times \text{المسافة}$$

حيث \times (التسارع) مقدار ثابت يعرف باسم تسارع سقوط الحر *acceleration of free fall* والذي يبلغ قيمته عند سطح الأرض 9.8 m/s^2 . أي أن رفع ثقل كتلته 50 kg مسافة مترين فوق سطح الأرض سيتطلب بذل شغل قدره $980\text{ kg m}^2/\text{s}^2$. وكما ذكرنا في البهامي رقم ١ فإن هذا التجميع من الوحدات (كيلوغرام متر^٢ لكل ثانية^٢) ليس صعب الاستعمال وحسب بل غير مناسب أيضاً ، ولذلك جرث العادة على استعمال ما يدل عليه وهو جون لاند الذي يرمز له بالرمز J . ولذلك فرفع ثقلنا السابق يتطلب بذل شغل قدره 980 J .

بعد الشغل الركن الأهم في الميرموديناميك ، وبالتالي لقانونه الأول فما من نظام إلا ولديه القدرة على إنجاز شغل. ولهاذا يقي بضعة أمثلة. أحد هذه الأمثلة ما كنا قد بناءه قبل قليل بخصوص إمكانية إنجاز شغل بواسطة الزئيرك حينما يكون إما مملوطة

وإذا مضغوطاً. المثال الآخر هو البطارية الكهربائية التي يوسعها إنجاز شغل من خلال وصلها بحرك كهربائي motor، وهذا الحرك يستطيع بدوره أن يقوم برفع ثقل. وكذلك كومة من الفحم في حطب هوائي، هذه الكومة يمكن حررقها داخل نوع معين من الآلات، وهذا بدوره يمكن استعماله لإنجاز الشغل. وأخيراً، ومع أنها نقطة لا تبدو حلية إلا أن قير توار كهربائي في ملف معنني للعداء كهربائية يعني في الحقيقة أننا نحجز شيئاً على العداء، وذلك لأن التيار نفسه يمكن قيرره في محرك كهربائي motor عوضاً عن العداء ليقوم برفع ثقل. أما إذا نسمي للعداء بهذا الاسم *motor* ولا نسميه *منجزة شغل* أو *عداء motor*، فهو ما سيشرح أمره حالاً لنتمكن من تقديم مفهوم الحرارة heat، وهو الذي لم يظهر ويبدأ لنا بعد.

نحن حينما نقول إن الشغل هو مفهوم الأولي والأساسي للثيرموديناميك، قلنا عتداف ستكون بحاجة لمصطلح تعبر بواسطته عن وسع النظام أو قدرته على إنجاز شغل؛ هذه القدرة نسميها طاقة energy. أن نقول إن الزنبرك المعطوط إلى أقصى ما يمكن يمتلك قدرة على إنجاز شغل تفوق قدرة الزنبرك المعطوط بدرجة أقل، هي كأن نقول إن طاقة الزنبرك المعطوط إلى أقصى ما يمكن تفوق طاقة الزنبرك المعطوط بدرجة أقل. وأن نقول إن لثراً ساخناً من الماء يمتلك قدرة على إنجاز شغل تفوق قدرة لتر من ماء بارد، هي كأن نقول إن لثراً ساخناً من الماء يمتلك طاقة تفوق طاقة لتر من ماء بارد. في معنى هذا البتة ليس ثمة غموض حول الطاقة، إذ أننا نعرف تماماً ماذا نعني بالشغل.

سقوم الآن بتوسيع هذا المفهوم لينتد عما هو ميكانيكي إلى ما هو ديناميكي (يقبل الحرارة thermodynamic). المترض أن لدينا نظاماً في إناء محوط به جدران أكثيتية (أي جدران غير منفذة للحرارة). إذا تذكرنا أننا كنا قد شرعنا في التأسيس لمفهوم كينيتي في الفصل الأول مستعملين القانون الصفري، لممكننا القول إننا لا نترقب نحو مصطلح غير معروف. فحين بكلمة كينيتي نقصد، من الناحية العملية، إناء

معزولة عزلاً حرارياً، مثل دورق مغرغ معزولة عزلاً جيداً، أما درجة حرارة محتويات الإناء، فيستطيع مراقبتها بواسطة ثيرموستر، وهذا مفهوم آخر للمعنى لنا أيضاً القانون الصفري، ولذلك نتبع ما زلنا على أساس قوي، وسنجري الآن بعض التجارب.

لنأخذ أولاً محتويات الإناء (التي تشكل النظام) بمحرك يحركه ثقل ساقط، وتسجل التغير في درجة الحرارة الذي أحدثه هذا الحقل في السنوات التي تلت سنة 1845 ثم إجراء تجربة تشابه تماماً لمط هذه التجربة بواسطة أحد أبناء علم الثيرموديناميك وهو ج. بي. جول، المولود سنة 1818م والمتوفى سنة 1881م. ونحن نعرف بالتأكيد مقدار الشغل الشحز من معرفتنا لكثافة الثقل الساقط والسفالة التي قطعها في سقوطه. بعد ذلك سنزيل الجنزان الأدبياتية (غير التقيد بالحرارة) حتى يستعيد النظام حالته التي كان عليها في البداية ونضع فيه سخناً كهربائياً نرر فيه تياراً لمدة لا تتسع إلا بإيجاز شغل على السخان مساوياً للشغل الذي أجزء سقوط الثقل. وبدون أدنى شك، لا بد وأنا قد أجرينا عدة قياسات للربط بين التيار المار بحركة لغرات زمنية مختلفة، وبين الارتفاع الذي كان عليه الثقل. وذلك من أجل أن تتمكن من تفسير أن التيار المار خلال زمن معين هو نفسه الشغل الذي تم إيجازه، إن النتيجة التي ستخلص إليها من هاتين التجربتين، ومن حشد مشابه من نفس النوع هي: **بعض النظر عن كيفية إيجازه، فإن نفس القدر من الشغل سيحدث التغيير نفسه في حالة النظام**

تشبه هذه النتيجة تسلسل جبل عبر مسارات متعددة، فكل مسار يمثل طريقة مختلفة لإيجاز الشغل. فعلى الفرض أن نقطة البداية لكل المسارات واحدة وكذلك نقطة النهاية، فإننا ستكون قد ارتفعتنا من نقطة البداية إلى نقطة النهاية بنفس القدر بعض النظر عن المسار الذي كنا قد سلكناه بينهما. بمعنى أنه لو ألبقنا رقم ارتفاع عندنا على كل نقطة في الجبل، فستجد أن الارتفاع الذي وصلنا، وبغض النظر عن الطريق الذي سلكناه، سيساوي دائماً الفرق بين أول رقم ارتفاع كنا عنده وآخر رقم وصلنا

إليه. وهذا ما يتطلب قسماً على نظامنا كيف الذكر. إن حقيقة عدم الاعتماد على المسار الذي تم من خلاله التغيير، يعني أنه يقتصرنا لمحدد أو إعطاء رقم يرتبط بكل حالة من الحالات المختلفة للنظام. هذا الرقم نستطيع أبداً ورمزاً، الاسم هو الطاقة الداخلية *internal energy* والرمز هو U وبعد ذلك نستطيع حساب الشغل المطلوب لتغيير الانتقال بين أي حالتين وذلك بأخذ الفرق بين قيمتي الطاقة الداخلية في الحالتين الابتدائية والنهائية (الشكل رقم ٦.١) كالآتي:

الشغل اللازم = الطاقة الميكانيكية النهائية - الطاقة الميكانيكية الابتدائية
 $\text{work required} = U(\text{final}) - U(\text{initial})$

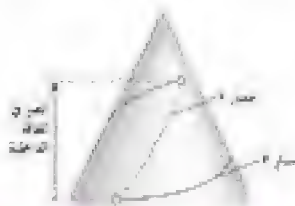


Figure 1. A schematic diagram of the proposed system. The system is designed to detect and classify the presence of a specific target in a given environment. The process involves data collection, feature extraction, and classification using a machine learning model.

ومع إدراكنا أن النظام في هذه المرحلة كوياني (مكتسوم)، فإننا نلاحظ عدم اعتماد الشغل على السار عند الانفصال بين حالتين محددين هي التي تبث إلى الاعتراف بوجود خاصية النظام تعد مفياً على قدرته على أن يتجزأ شغلاً. وفي الترموديناميك، فإن الخاصية التي لا تعتمد إلا على الحالة الراجعة للنظام بغض النظر

عن كيفية وصوله إليها، (كالارتفاع في الجغرافيا مثلاً)، تسمى: *دالة (أو تابع) الحالة* *state function*. ولهذا تكون ملاحظتنا قد أدتنا إلى تقديم دالة (أو تابع) الحالة المعروفة باسم "الطاقة الداخلية"، في مرحلتنا هذه. قد لا نستوعب بمدى طبيعة الطاقة الداخلية، غير أننا لم نكن نذهب بمدى أيضاً طبيعة دالة (أو تابع) الحالة المعروفة باسم "درجة الحرارة" حينما واجهتنا في سياق القانون الصفري.

لم نصل بعد إلى القانون الأول، لهذا الأمر يحتاج، حرجياً ومجازياً، إلى مزيد من الشغل. ولكي نتطرق بتوجب علينا أن نبقي مع نظامنا نفسه ولكن بعد تعريضه من جدراته العازلة حتى لا يكون أديباتياً (مكتظوماً). ثم لنفترض أننا استأنفنا مجدداً عملية تخضع بادئين من الحالة الاتصالية نفسها ومستمرين إلى أن ينتهي النظام بنفس حالته النهائية. سنجد أن مقداراً مختلفاً من الشغل قد بذل للوصول إلى نفس الحالة النهائية.

وبنفس النموذج، سنجد أن الشغل الذي يتبني إلجازه هو أكثر مما هو في الوضع الأديباتي (المكتظوم). وهكذا نقاد إلى استنتاج أن الطاقة الداخلية يمكن أن تتغير عبر شيء آخر غير الشغل. هنا نظهر لنا واحدة من وسائل النظر إلى هذا التغير الإجمالي، وذلك من خلال تفسير هذا التغير على أنه ناتج عن انتقال الطاقة من النظام إلى المحيط (تذكر أن الجدران ليست أديباتية) بفعل اختلاف درجة الحرارة الذي تسبب به الشغل الذي فعلناه. بعضنا لطيفاً، النظام يدعى هذا الانتقال للطاقة التابع من اختلاف درجة الحرارة *heat*.

يمكن لنا وبسهولة قياس مقدار الطاقة المنقولة كحرارة من النظام أو إليه؛ كل ما نصله هو أن نفس الشغل المطلوب لإحداث تغيير في النظام الأديباتي (المكتظوم) ومن ثم الشغل المطلوب لإحداث نفس التغيير في نظام دياليرمي (أي ذاك المزجعة منه جدران العزل)، وبعد ذلك تأخذ الفرق بين القيمتين هذا الفرق هو الطاقة التي انتقلت كحرارة. هنا لا بد من ملاحظة أن عملية قياس هذا المفهوم للتأرجح، وهو "الحرارة"،

قد أخضعنا لبادئ ميكانيكية كما لو أنه يمثل الفرق في الارتفاع الذي سقط خلاله ثقل معين لإحداث تغيير محدد في الحالة عند طرفين مختلفين (الشكل رقم ٢.٢).



في الحالة الأولى، نلاحظ أن الطاقة الكامنة تتحول إلى طاقة حركية، وفي الحالة الثانية، نلاحظ أن الطاقة الكامنة تتحول إلى طاقة حركية، وفي الحالة الثالثة، نلاحظ أن الطاقة الكامنة تتحول إلى طاقة حركية، وفي الحالة الرابعة، نلاحظ أن الطاقة الكامنة تتحول إلى طاقة حركية.

نريد، فنحن لسنا إلا قاب قوسين أو أدنى من القانون الأول. الفرض أن لدينا نظاماً مغلقاً نستعمله لإنتاج شغل، أو لتسخين له بتسريب حرارة، مما يؤدي إلى خفض طاقته الداخلية. وبعد ذلك نجعل النظام معزولاً عن محيطه لا يتبادلنا من الوسط، ثم تعود إليه. سنجت دون حارعة أن قدرته على إنتاج شغل - طاقته الداخلية - لم تعد كما كانت عليه، بمعنى آخر:

إن الطاقة الداخلية لنظام معزول ثابتة

هذا هو القانون الأول للثرموديناميك، أو على الأقل أحد تصويحه فهو يأتي بعدة تصويحات مكافئة

ومن أحد القوانين الطبيعية الكونية، ونحن نقصد هنا طبيعة البشر، هو أن النطق للراء يدفع إلى الحدايع والبشر فلو سكن القانون الأول أن يكون خاطئاً طعن ظروف معينة فإن القوة - والتأثير الضعيف للبشرية - ستراكم إلى حدود غير معروفة

فمثلاً لو أمكن إنجاز شغل بواسطة نظام أويلاتي (مكتوم) منفلد، دون إغاضي طاقته الداخلية فيسكون القانون الأول غير صحيح. وبطريقة أخرى نقول إننا لو استطعنا تحقيق حركة دائمة *perpetual motion*، فإنه سيكون بإمكاننا إنجاز شغل دون استهلاك وقود، والحقبة هي أنه، ومع كل ما يذل من جهود، لم يتم أبداً إنجاز شغل من هذا النوع. بالتأكيد كانت هناك إعلانات مراكمة، ولكن أياً منها لم يخل من درجة من الخداع أو الانخداع. ولقد أوصدت مكاتب البرامات أبوابها أمام مثل هذه الادعاءات، فالقانون الأول صار غير قابل للتخوف أو الانتهاك إلى حد أن أي ادعاء يخالف ذلك لا يستحق أن يذل في سبيل تعادله أي وقت أو جهد. وهذا بحق لنا القول: إن هذه الحالات محبة في العلوم، وبالتأكيد في التقنية، يكون فيها الانفلاق الفكري مبرراً.

هناك أسماء كثيرة عليها حسنها قبل أن تنتهي من هذا القانون. فقولاً: ما يتعلق باستعمالات اللغوي لكلمة "حرارة heat". تستخدم كلمة heat (في اللغة الإنجليزية) إما فعلاً كأن نقول: we heat (ويعني باللغة العربية: نحن نسخن)، وإما اسماً كأن نقول: heat flows (ويعني باللغة العربية: الحرارة تتنقل). الحرارة في الترموديناميك ليست شيئاً أو كينونة ولا حتى شكلاً من أشكال الطاقة: الحرارة هي نمط لانتقال الطاقة. ونؤكد مرة أخرى: الحرارة ليست شكلاً من أشكال الطاقة، ولا صاعداً من أي شكل كان. الحرارة هي انتقال الطاقة يحصل اختلاف درجة الحرارة. الحرارة هي اسم للوسيلة وليست اسماً لشيء أو كينونة.

تتكون أحداثنا متعشمة ومشورة إذا ما أسردنا على الاستعمالات الدقيقة لكلمة "حرارة"، فالأنسب هو الحديث عن حرارة تنتقل من جسم إلى آخر، والأنسب هو القول إننا نسخن شيئاً. للاستخدام الأول للكلمة نأجمل عن نظرنا إلى أن الحرارة هي

شيء مائع يتدفق بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. وهذا الجواز القوي متروس في لغتنا بصورة تتعذر إزالتها. بالتأكيد توجد مظاهر عديدة لانفعال الطاقة بسبب التفاضلات في درجة الحرارة، وقد تم التعامل معها رياضياً وبشكل متكرر من خلال النظر إلى الحرارة وكأنها تدفق لمائع عديم الكتلة (يعني أن ليس له وزن يقاس) ولكن ما هذا إلا مصادفة محضة، ولا يعد دليلاً على أن الحرارة شيء مائع إلا لو قلنا القول إن انتشار أحد الاختيارات الاستهلاكية بين السكان، وهو ما يمكن التعامل معه بتعدادات من نفس النوع، هو مائع محسوس.

ما ينبغي علينا تكراره، والتكرار دون أن نحس شك محلي، هو التأكيد على أن الطاقة تتدفق كحرارة (ويكون ذلك بفعل اختلاف درجة الحرارة). أما حينها نستخدم (باللغة الإنجليزية) كلمة حرارة heat كلفظ كما في قولنا: نحن نسخن we heat، فمن الأسوب أن يستعاض عنها بكلام آخر فيه إطناب، مثل: إننا نستبط اختلاف درجة الحرارة كما لو أنه سيلان للطاقة عبر حنطرة ديارية (متقلة للحرارة) في الاتجاه الذي نرغبه. ومع هذا، ولأن الحياة قصيرة جداً، فمن الأنسب، باستثناء الحالات التي لا بد وأن تكون لها دقيقتان للغاية، أن نقول ما درجت عليه الألسن، وهذا ما سنقلعه أحياناً إذا تيسر حيلة الأمر.

قد يبدو وكأن ثمة غائلة في ما ذكرناه قبل قليل، إذ إننا، ومع تحليوتنا من النظر إلى "الحرارة" كشيء مائع سيال، ما زال لدينا شيئاً من التروية في هذا الأمر في استخدامنا للكلمة "طاقة". إنه ليبدو وكأننا طعننا مفهوم الفاعل تحت السطح. ومع ذلك، لهذا الغش المضبوط نجد له حلاً من خلال التعرف على الطابع الجزئية للحرارة

١١. إننا نستخدم كلمة "طاقة" كلفظ في قولنا: نحن نسخن we heat، ومن الأسوب أن يستعاض عنها بكلام آخر فيه إطناب، مثل: إننا نستبط اختلاف درجة الحرارة كما لو أنه سيلان للطاقة عبر حنطرة ديارية (متقلة للحرارة) في الاتجاه الذي نرغبه. ومع هذا، ولأن الحياة قصيرة جداً، فمن الأنسب، باستثناء الحالات التي لا بد وأن تكون لها دقيقتان للغاية، أن نقول ما درجت عليه الألسن، وهذا ما سنقلعه أحياناً إذا تيسر حيلة الأمر.

لنتحدث الآن عن الطبيعة الجزئية للحرارة كما قد رأينا في الفصل الأول أن درجة الحرارة هي مقياس يبتثق بالعدد النسبي للذرات الموجود في حالات الطاقة المسموح بها، بحيث يتزايد عدد الذرات التي تكون بحالات الطاقة المرتفعة بتزايد درجة الحرارة. وبعبارات تصورية أوضح، لقطعة الحديد الساخنة تتكون من ذرات تهتز بشدة في مواقعها، وعندما تكون درجة حرارة القطعة منخفضة، فالاهتزاز يبقى قائماً ولكن بشدة أقل. وعندما تماس قطعة ساخنة بقطعة باردة، فالذرات شديدة الاهتزاز على سطح القطعة الساخنة تصادم بتلك الذرات طليعة الاهتزاز على سطح القطعة الباردة، أي تدافعها، فتجعلها تهتز بأكثر مما كانت عليه قبل التماس وبالتالي فهي تكون قد مرت طاقاتها نحوها لم تكن هناك محصلة حركة، ولكن الطاقة قد انتقلت من القطعة الساخنة إلى القطعة الباردة بفضل هذا التصادم أو التداخيم العشوائي الذي حدث في منطقة التماس هنا نقول: إن الحرارة هي انتقال للطاقة بحيث يفعل الاهتزازات العشوائية للذرات، في المحيط (الشكل رقم ٢.٣ شعباً).

ما أن تصبح الطاقة في وسط النظام، سواء بالاستفادة من الحركة المنتظمة للذرات في المحيط (مقوفاً نقل) أو من الاهتزاز العشوائي لها (بحجم أكثر سخونة كالذهب مثلاً)، فليست هناك أي ذاكرة لدى النظام في كيفية اتطافها ليعبره دعولها تكون الطاقة قد خزنت كطاقة بالبطء (أي طاقة حركية) والأمر نفسه بالنسبة لطاقة الوضع، أي طاقة الوضع التي كانت عليه الذرات المكونة للنظام، وهذه الطاقة يمكن سحبها كحرارة أو كشغل. إن التمييز بين الشغل والحرارة يتم في المحيط؛ النظام لا يذكر الوسائل التي تم بواسطتها نقل الطاقة ولا حتى بهتم بكيفية استخدام مخزونه من الطاقة.

هذا التمس عن وسائل الانتقال يحتاج إلى شيء من التوضيح على النحو الآتي: حينما يضغظ غاز في إناء آديباتي (مكثوم) بفعل ساقوط ثقل فانكاس الضغط على الغاز يقوم بعمل المضروب في لعبة ميكروسكوبية لتدس الطاولة فجأة يضرب جزيء

الكيميائي فإن الجزئية ستسارع. ولكن ما أن يعود طائر نحو القاذف فإنه سيواجه تصاعبات مع جزئيات أخرى في النظام وكنيجة لذلك فإن طاقته الحركية المتعززة تشتت على تلك الجزئيات سريعاً. وانماعات حركته ستفقد عشوائية. وحينما يسخن نفس العينة الغازية فإن التدافع العشوائي للذرات في المحيط يحفز جزئيات القاذف نحو التردد من الحركة، ويستبدد تسارع الجزئيات عند الجدران الموصلة للحرارة بسرعة في كالة أرجاء العينة. والنتيجة فيما يخص النظام تبقى كما هي.

إمكانتنا العودة الآن إلى الملاحظة المهمة قليلاً بخصوصي أنه من الأفضل أن ننظر إلى السخان الكهربائي كمشتغل كهربائي. فالتيار الكهربائي المار عبر الأسلاك الملقوفة في السخان هو سبيل متحاشي من الإلكترونات. وهذه الإلكترونات تصادم بذرات السلك وتجعلها تتراوح في مواقعها. أي أن طاقة تلك الملقوف - ودرجة حرارته - تكون قد ارتفعت من خلال الشغل الذي أجري عليه. ولكن هذه الأسلاك الملقوفة في حالة تماس حراري مع محتويات السخان. والحركة العنيفة للذرات السلك تثير ذرات النظام. هذا معنى أن الملف يسخن النظام. ولذلك، ومع أننا نتجز شغلاً على السخان، فعلى أن ندرك أن هذا الشغل قد أفضى إلى تسخين النظام: إن العامل أو منجز الشغل قد صار سخاناً *the worker has become heater*.

والنقطة الأخيرة في هذا المجال هي أن التصغير الجزئي للحرارة والشغل يكشف مظهراً واحداً من مظاهر التطور البشري. فاكشادنا للتأخر كان أسبق من تسهلاتنا للوقود بنجاة إنجاز شغل. ويسهل علينا الحصول على حرارة النار - والنار هي مصدر الطاقة بشكل حركة قوسية للذرات - وذلك بسبب أن ليس لنا قبوه على البعثة. أي لكونها ليست غير لعبة الطاقة في التحرك العشوائي للذرات. أما الشغل، فمع أنه طاقة أيضاً، إلا أنه طاقة مروعة مدخنة طيبة، بما يعني أن الحصول عليه صعب ويحتاج الترتيبات معقدة. ولذلك لم ينظر الإنسان في مسيرته التاريخية طويلاً ليكتشف

أشار ، ولكن تطلب الأمر منه آلاف السنين لاختراع الحركات البخارية وآلات الاحتراق الداخلي والحركات الغازية.

كان مؤسسو علم التيرموديناميك بارعين للغاية ، إلى حد أنهم تأمروا أنه ينبغي عليهم أن يكونوا حذرين عند تحديد كيفية إجراء عملية ما. ومع أن ما ستصفه الآن من النتيجة العملية ليس له علاقة ومباشرة بالقانون الأول ، على الأقل لمعهم حواراً الزارعين ، إلا أنه سيؤكد أهميته الحيوية حينما نلحق بالقانون الثاني.

كنت قد أشرت في الفصل الأول إلى أن العلم يختلف الكلمات الشائعة ووضيف إلى معانيها شيئاً من التعقيد. وفي هذا السياق تحدث عن كلمة "عكسي" reversible" فهي استعملت اليوم لهذه الكلمة تعني بالعملية العكسية تلك التي يمكن إرجاعها للخلف. فدوران المجلة يمكن عكسه ، بما يعني مبدئياً أن الرحلة يمكن قطعها بالاتجاه العاكس أو العكسي. ويمكن عكس عملية الضغط على الغاز من خلال رفع المكبس الذي يقوم بالضغط. ولكن في التيرموديناميك تعني كلمة "عكسي" شيئاً أكثر من هذا فالعملية العكسية في التيرموديناميك هي تلك التي يمكن إحداث تراجع لها بواسطة تعديلات متناهية الصغر *infinitesimal* في الظروف المحيطة.

والكلمة السحرية هنا هي كلمة (متناهية الصغر *infinitesimal*) فلو نظرنا إلى غاز في نظام له ضغط محدد ، وله مكبس يتحرك بعيداً عنه ضد ضغط خارجي أقل ، والتغير الطفيف المتناهي الصغر في الضغط الخارجي لن يتمكن من إرجاع حركة المكبس. فالعدد عكسي ، في لغتنا المحكية ، ولكنه ليس عكسياً في التيرموديناميك فإذا ما غمسنا قطعة جديدة درجة حرارتها 20°C (واعتبر أنها النظام) في حمام مائي درجة حرارته 40°C فالتأثير سحوب كحرارة من الحمام التي نحو قطعة الحديد. ولن يكون لأي تغيرات طيفية في درجة حرارة الماء أي تأثير في الماء المتدفق. هذا لا يكون انتقال الطاقة كحرارة عكسياً من وجهة النظر التيرموديناميكية. ولكن لنأخذ بالاعتبار الحالة التي يتساوى

لديها الضغط الخارجي مع ضغط الغاز في النظام. لكننا مر معنا في الفصل الأول، نحن نقول إن النظام في حالة توازن ميكانيكي مع محيطه. لنقم بزيادة الضغط الخارجي بقدر ضئيل؛ هذا يدفع الكبس لأن يتحرك نحو الداخل قليلاً. الآن لنقم بانقاس الضغط قليلاً؛ هذا سيدفع الكبس لأن يتحرك نحو الخارج قليلاً. وهكذا يبين لنا أن اتجاه حركة الكبس يتغير بفعل حدوث تغيرات طفيفة في خاصية معينة للمحيط، ونعتقد بها هنا كحدوث الضغط. إن التمدد عكسي من وجهة النظر الترموديناميكية وبشكل مماثل، لننظر إلى نظام درجة حرارته تساوي درجة حرارة المحيط. هنا نقول إن النظام ومحيطه في حالة توازن حراري. فلو خفضنا درجة حرارة المحيط بمقدار طفيف، فالطاقة ستسرب، خارجة من النظام كحرارة. وحينما نرفع درجة حرارة المحيط بمقدار طفيف، فالطاقة ستسرب داخلية إلى النظام كحرارة. هذا يكون انتقال الطاقة كحرارة عكسي من وجهة النظر الترموديناميكية.

ولكني لمحصل على أقصى قدر من الشغل يجب أن يكون التمدد عكسي في كل خطوة من خطوات حدوثه. وبذلك فنحن تساوي بين الضغطين الخارجي والداخلي، ثم لنخفض الضغط الخارجي بقدر ضئيل: أي أن الكبس سيتحرك نحو الخارج بقدر قليل، وضغط الغاز سينخفض بقدر طفيف لأنه صار يشغل حجماً أكبر بقليل عما كان عليه. إن هذه العملية التي تجعل الضغط الخارجي يتناغم مع انخفاض ضغط الغاز تستمر في الحدوث إلى أن يتحرك الكبس باتجاه الخارج بالقدر المطلوب. من أجل أن نحجز به من خلال ربطه بقل قدر كبيراً من الشغل ليس ثمة شغل أقصى من هذا يمكن إنجازه، لأنه لو تمت زيادة الضغط الخارجي ولو بقدر ضئيل فالكبس سيتحرك نحو الداخل عوضاً عن الخارج. بمعنى أنه من خلال المحافظة على أن تكون كل خطوة من خطوات العملية عكسية، من وجهة نظر ترموديناميكية، فإن النظام سينجز أقصى قدر ممكن من الشغل ويمكن تعميم هذه النتيجة من خلال العبارة التالية: التغيرات العكسية هي التي تحجز أقصى قدر من الشغل. وفي الفصول القادمة، سنحتاج إلى تذكر هذه النتيجة.

وتؤكد مرة أخرى بأن علماء الترموديناميك دقيقون أثناء مناقشتهم للظواهر، وهذا ما ستره هنا في مناقشتهم لكمية الحرارة التي يمكن استخراجها من النظام، مثال ذلك حرق الوقود. ويمكن لنا تقدير أهمية هذه القضية على النحو الآتي، افترض أننا أحرقنا كمية معينة من مادة هيدروكربونية في إثارة مثقل بمكبس متحرك، ما أن يحترق الوقود، إلا وينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء اللذان سيحتاجان لحيز يشغله أكبر من الحيز الذي كان يشغله الوقود والأكسجين. ولذلك فلا بد للمكبس أن يتدفع نحو الخارج لكي يوفر لهما ذلك. هذا التمدد لا يأتي دون إنجاز شغل، أي أن حرق الوقود في مكان قابل للتوسع سيجعل جزءاً من الطاقة الناتجة عن الحرق يُستهلك لإنجاز شغل. ولكن لو تم الحرق في مكان غير قابل للتوسع، فلا حيز سيجتسب نفس القدر من الطاقة دون عمل أي شيء منها لإنجاز شغل. وبسبب هذا أنه لا مجال لحدوث فقد. وبكلمات أخرى، تتوفر في الحالة الأخيرة الطاقة بقدار أكبر من توفرها في السابفة. وحساب الحرارة التي يمكن إنتاجها في الحالة السابفة ينبغي علينا أن نأخذ في حسابنا الطاقة المستعملة لإنهاء مكان يشغله كل من ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. ثم نطرحه من العمل التغير الحادث في الطاقة. وبهذا هذا صحيحاً حتى ولو لم يكن هناك مكبس فعلي. كان تتم عملية الحرق في صحن -، وذلك لأن النتائج لا بد وأن نهيم. لنفسها مكاناً تشغله، حتى ولو لم نستطع رؤية ذلك بالعين المجردة.

لقد طور الترموديناميكون طريقة ذكية بأعطون من خلالها بعض اعتبارهم الطاقة المستعملة لإنجاز شغل حينما يحدث تغير ما، وخاصة حرق الوقود. وذلك دون الحاجة الصريحة لحساب الشغل في كل مرة، ولإجراء ذلك صرخوا بالظروم عن الطاقة الداخلية للنظام، أي عن محتوى النظام الكلي من الطاقة، وركزوا نظريتهم عوضاً عن ذلك على كمية أخرى شديدة الارتباط بها، إن هذه الكمية هي الإنتالبي *enthalpy*، والتي نعطيها الرمز (H). هذه الكلمة ذات أصل يوناني يعني "الحرارة

الداخلية، أو المحوى الحراري، أو الخزون الحراري. ومع أشاء، وكما شدّدنا، نصر على عدم وجود شيء اسمه "حرارة *Heat*"، (الخزوة طريقة انطاك وليست شيئاً)، لأن الخلل والاحتراق هما اللذان قادا إلى اختيار الكلمة. وهذا ما ستره لاحقاً إن العلاقة الشكلية بين الإنثالبي H والطاقة الداخلية U تكتب على النحو الآتي:

$$H = U + pV$$

الإنثالبي = الطاقة الداخلية + الضغط \times الحجم

حيث p ذلك الفرق p على ضغط النظام، والحرف V على حجمه. ينجم عن هذه العلاقة أن إنثالبي شيء واحد من أثناء الفتوح للشح لا يند عن طاقته الداخلية بأكثر من 100، ولكن ما يهمنا أكثر ليس مجرد ملاحظة هذا الفرق الضئيل بين قيمتهما بل إدراك دلالة هذا الفرق.

وهكذا يتجلى أن الطاقة المنتجة كحرارة من قبل نظام قادر على التمدد والانتكاش بفعل حدوث عملية ما، وكشيء متغير عن الطاقة الإجمالية الناتجة عن العملية، هي بالضبط نفسها التغير في إنثالبي النظام. إن الأمر يبدو وكأنه بطريقة سحرية - ولكن في الحقيقة بطريقة رياضية - وكأنه قد لم أخل ما حدث من تسريب للطاقة من النظام كشغل بين الاختيار بصورة كلية (أوتوماتيكية)، وأن ذلك قد تم من خلال تركيز النظر على الإنثالبي. وبكلمات أخرى نقول: إن الإنثالبي هو الأساس لنوع من الخدع الحسابية التي فكتنا من أن تتبع بطريقة خفية الشغل الذي أنجزه النظام، وأن نكتشف مقدار الطاقة التي انتجت كحرارة، بشرط أن تكون لدى النظام حرية التمدد في المحيط الذي يلزم ضغطاً ثابتاً عليه.

يتبع عن ذلك أنه إذا ما كنا مهتمين بالحرارة التي يمكن الحصول عليها من حرق وقود في إناء مغلق كالفرن، فسننقل سناجداً إلى جدول الإنثالبي لحساب التغير في الإنثالبي للمصاحب لعملية الاحتراق. يكتب هذا التغير بصورة ΔH ، حيث دائماً ما

يستعمل، في التيرموديناميك، الحرف اليوناني Δ بصورة الكبيرة (A) للدلالة على التغير في الكمية. ومن ثم تعرف ذلك التغير على أنه الحرارة المتولدة عن النظام. ولتأخذ مثلاً حياً على ذلك: التغير في الإنتالبي الخاص بحرق لتر من وقود السيارات (الغازولين) هو تقريباً 33 ميغا جول (الواحد ميغا جول = 1,000,000 جول). هو مليون جول). ولذلك تعرف وود أن لحرق أي مزيد من الحسابات أن حرق لتر واحد من الغازولين، في إناء مفتوح، سيطلق 33 ميغا جول من الحرارة. وبين التحليل الأعمق لنفس عملية الحرق أنه لا بد وأن ينجز النظام شيئاً قدره 33 ميغا جول (الواحد كيلو جول، kJ)، هو ألف جول) من أجل أن يتيح مكاناً تشغله الغازات الناتجة، ولكن هذا الطاقة ليست متاحة لنا كحرارة.

يمكن لنا استخراج تلك الطاقة الفائضة، ونعتمد أن 33 ميغا جول، والتي تكفي لسطح حوالي نصف لتر من الماء من درجة حرارة الغرفة إلى درجة غليانه، على ما تمكننا من متع الغازات عن التمدد. لأن ذلك سيجعل الطاقة الناتجة عن الاحتراق تتحول بكاملها كحرارة. إحدى وسائل تحقيق ذلك ومن ثم الحصول على كامل الطاقة كحرارة هو أن يتم ترتيب عملية الاحتراق بحيث تحدث في إناء مغلق ذي جدران غير قابلة للتمدد. بما لا يتيح أدنى فرصة لفقد الطاقة كتمدد. ولكن من الناحية العملية فإنه من الأسهل تقنياً (تكنولوجياً) استخدام آلات مفتوحة للمحيط، ومن الناحية العملية أيضاً فإن الفرق بين المختلين يبلغ من الصغر جداً لا يستحق بذل أدنى جهد، ولكن في علم التيرموديناميك العازم، والذي هو موضوع دقيق ومنطقي، فمن الأصول إجراء حسابات الطاقة بدقة ومنهجية. وإن هذا العلم لا بد للفرق بين التغير في الطاقة الداخلية والتغير في الإنتالبي أن يظل دائماً قائماً.

بسبب حاجة المبالغة بين حركات السائل بعضها عن البعض الآخر للطاقة، فإن تمييز السائل يتطلب إمداده بالطاقة. وهذه الطاقة تقدم له عادة كحرارة، وذلك

باستغلال الفرق بين درجة حرارة السائل ودرجة حرارة المحيط. في أيام سابقة كانت الطاقة الحرارية لدى البخار تسمى *الحرارة الكامنة latent heat* وذلك لأن الحرارة تتحرر من البخار عند تكثفه وبذلك تكون بمعنى من المعاني "الكامنة" في البخار. إن التأثير الحارق للجلد من البخار هو غير واضح لذلك. لذا في المصطلحات الحديثة للتيرموديناميك، يُعرف الإمداد بالحرارة من خلال معرفة التغير في إنثالبي السائل، ولذلك تم اعتماد المصطلح الحديث *إنثالبي التبخر enthalpy of vaporization* لبحر محل المصطلح القديم *الحرارة الكامنة latent heat*. إنثالبي تبخر جرام واحد من الماء يبلغ حوالي ٢٢٠٠، ومن ثم فالحرارة الناتجة عن تكثيف جرام واحد من الماء مشابهة للقيمة نفسها، والتي بإمكانها القضاء على برولين بشرتنا متى ما تعرضت لها. ويوجد مصطلح مقابل لذلك في عملية صهر المادة الصلبة وهو *إنثالبي الانصهار enthalpy of fusion*، وإن إنثالبي الصهار الكلية نفسها لكن بكثير من إنثالبي تبخيرها، وإن تحرق بشرتنا إذا ما تعرضت لماء ساخن يتحول إلى دمج بعبارة أخرى، فإن حرارة كتلة معينة من البخار كافية بإحداث حروق جسيمة جلودنا لا تحدث حرارة نفس الكتلة من السائل.

كما قد رأينا في الفصل الأول أثناء الحديث عن القانون العفري أن "درجة الحرارة" هي معيار بيتنا عما يحدث من احتلال لمستويات الطاقة في النظام. مهماً الآن هي أن نرى كيفية ارتباط خاصية القانون العفري هذه بخاصية الطاقة الداخلية للقانون الأول وبخاصية الإنثالبي المشعة من الحرارة.

كلما ارتفعت درجة الحرارة واكتسب توزيع بولتزمان ذبلاً أطول، فهذا عدد من الجسيمات التي تتخذ حالات طاقة متخفضة تقدر هذا الوضع لتتخذ حالات طاقة مرتفعة. وبماً لذلك يزداد متوسط الطاقة، وذلك لأن متوسط الطاقة يعتمد على طاقات الحالات المتوفرة وأعداد الجزيئات التي تشغل كل منها. وبكلمات أخرى، فإنه كلما ارتفعت درجة الحرارة تزداد الطاقة الداخلية، والإنثالبي يرتفع هو الآخر. ولكننا

لنا حاجة لأن نشغل أنفسنا بالإنشائي أو لنحده اعتماداً خاصاً به لأنه دائماً يقتضي أكثر التعقير في الطاقة الداخلية.

يسمى ميل الخط الرسوم في العلاقة البيانية بين الطاقة الداخلية ودرجة الحرارة باسم السعة الحرارية للنظام *heat capacity of the system*، ونرمز لها بالرمز C . للمواد ذات السعات الحرارية العالية (مثل الماء) تتطلب مقادير عالية من الحرارة لارتفاع ارتفاع محدد في درجة الحرارة، وذلك بخلاف المواد ذات السعات الحرارية المنخفضة (مثل الهواء). ومن شروط الترموديناميك أنه لا بد من تحديد الظروف التي يتم عندها التسخين، فإذا ما تم التسخين، على سبيل المثال، عند ثبات الضغط، وهذا يعني أن العينة تمتلك حرية التمدد، فإن جزءاً من الحرارة التي اكتسبتها العينة سيستهلك لإحداثيات تشغيل التمدد. بمعنى أن القدر المتبقى من الطاقة في العينة سيكون أقل من الكمية التي تم إمدادها بها. وهذا يعني أن الارتفاع في درجة الحرارة عند ثبات الضغط سيكون أقل منه لو أن الظروف الذي تم عنده التسخين كانت ثابت الحجم، بمعنى عدم إمكانية العينة لأن تتمدد. ولذلك نقول إن السعة الحرارية للعينة عند ثبات الضغط أكبر منها عند ثبات الحجم. هذا الفرق بين السعتين الحراريتين عند ثبات الضغط وعند ثبات الحجم ذو أهمية عملية قصوى بالنسبة للتطبيقات، والتي نرى تأثيرات كبيرة في حجمها حينما تسخن في كمية يمكنها التمدد.

ولنأخذ السعة الحرارية عند درجة حرارة معينة عنها عند درجة حرارة أخرى. وبإحدى الملاحظات التجريبية الهامة والتي سيكون لها دور هام في الفصل القادم، هي

$$C_p - C_v = R$$

(1) (for application, reading, see page 100)

$$C_p - C_v = R$$

$$C_p - C_v = R$$

أن السعة الحرارية، وهي المقدار اللازم من الحرارة لرفع درجة الحرارة، أو الناتج عن خفضها، لأي مادة تنخفض إلى الصفر عند درجات الحرارة القريبة من الصفر المطلق (0° - K) ويعني المقدار الطفيف للسعة الحرارية أن الحساب النظام لمقدار قليل جداً من الحرارة يؤدي إلى ارتفاع كبير في درجة الحرارة، وهذا هو إحدى صعوبات عدم التمكن من الوصول إلى درجات حرارة منخفضة، فمتسرب أو تسفل مجرد قدر متشيل من الحرارة إلى النظام، يؤدي إلى تأثير كبير في درجة الحرارة (انظر الفصل الخامس).

يمكن لمبصرتنا عن الأصل الجزيئي للسعة الحرارية أن تكون أكثر غلابة من ما نأملنا - كما هو الأمر دائماً - في توزيع الجزيئات على حالات الطاقة الموجودة توجد في علم الفيزياء نظرية تدعى نظرية التشذيب والتبديد *Fluctuation-dissipation theorem* والتي تضمن أن قابلية النظام لتبديد الطاقة (جوهرياً امتصاصها)، يتناسب مع مقادير التشذبات حول متوسط قيمة معينة خاصة متداولة. والسعة الحرارية هي مصطلح تبديدي، فهي مقياس لقابلية المادة لامتصاص الطاقة التي تقدم إليها كحرارة، أما مصطلح التشذيب القابل فهو انتشار كافة الجزيئات أو المكونات على حالات الطاقة المختلفة للنظام. وحينما تكون كل جزيئات النظام في حالة واحدة من حالات الطاقة، فليس هناك انتشار لهذه المكونات، والتشذيب لديها يساوي صفرًا، واستجابة لذلك تكون السعة الحرارية للنظام صفرًا هي الأخرى. وكما كنا رأينا في الفصل الأول أنه عندما $T=0$ فإن الحالة المشغولة في النظام هي فقط الحالة الأدنى في الطاقة، لذا يمكن أن نستنتج من نظرية التشذيب والذبت أن السعة الحرارية، كما قد لوحظ، ستكون صفرًا هي الأخرى. أما عند درجات الحرارة المرتفعة فمعامل الجزيئات تنتشر على عدة حالات ومن ثم، وكما قد لوحظ أيضًا، لا تكون السعة الحرارية صفرًا

في معظم الحالات، يزداد انتشار مكونات النظام (جزيئات النظام) بزيادة درجة الحرارة، ومن ثم، وكما قد لوحظ، فالسعة الحرارية تزداد بزيادة درجة الحرارة، ولكن

العلاقة هذه أكثر تعقيداً من الصورة التي تبدو لنا بها، وذلك لأنه قد تبين أن الدور الذي يلعبه انتشار الجزيئات يتضاءل بارتفاع درجة الحرارة، إذ إن السعة الحرارية - ومع أن زيادة الانتشار يستمر، ثم تزداد بنفس الوتيرة أو السرعة، بل إنه في بعض الحالات يتم موازنة الزيادة في الانتشار بدقة تامة بانخفاض قيمة ثابت التناسب الذي يرمز له الانتشار بالسعة الحرارية، فتستقر السعة الحرارية عند قيمة ثابتة وهذه هي الحالة التي تحدث فيها مساهمات من كل الأنماط الأساسية للحركة: حركة الانتقال من موقع إلى آخر، وحركة الدوران، وحركة اهتزاز الجزيئات، والتي تستقر جميعها عند قيم ثابتة. وحتى نلهم القيمة الفعلية للسعة الحرارية لمادة ما، والزيادة في الطاقة الداخلية، كنتيجة لارتفاع درجة الحرارة، فإننا بحاجة لأن نفهم، بدايةً، كيفية اعتماد مستويات الطاقة للمادة على تركيب هذه المادة فيشكل عام، تتخذ مستويات الطاقة مواقع (قيم طاقية) متفاوتة حينما تكون الذرات قليلة. وزيادة على ذلك، تكون مستويات طاقة الانتقال متقاربة جداً إلى الحد الذي تشكل بهذه متصلاً شديداً للتلاصق، أما مستويات طاقة الدوران لجزيئات الغازات فهي متباعدة، ولكن مستويات طاقة الاهتزاز - تلك المرتبطة باهتزازات ذرات الجزيء الواحد - فتكون متباعدة أكثر وأكثر، ولذلك فإنه إذا ما سلّخت عينة غازية فإن الجزيئات ستتهوج مباشرة نحو حالات انفعالية أعلى (ببساطة تتحرك بشكل أسرع)، وفي كل الحالات العملية فإنها جميعاً تنتشر بسرعة على كثير من الحالات الدورانية (ببساطة لتدور بشكل أسرع)، وفي كل حالة من الحالات فإن طاقة الجزيئات، ومن ثم الطاقة الداخلية للنظام، تزداد برفع درجة الحرارة. أما جزيئات المادة الصلبة (المجامدة) فهي لا تستغل من موقع إلى آخر (أي لا تتحرك عن مواقعها قيد المدة)، ولكنها تهتز في هذه المواقع، وتكتسب الطاقة عبر هذه الوسيلة. هذه الاهتزازات الترددية لكل جزيئات المادة الصلبة تكون تردداتها (عدد مرات حدوثها في زمن معين) أقل بكثير من ترددات الاهتزازات التي تقوم بها الذرات

داخل الجزيء، وبذلك يكون تهيجها وإثارتها أيسر بكثير. لما أن قد المادة الحبيبية بالطاقة حتى تهيج الذرات، وتزداد شدة اهتزازاتها، ويزداد عدد الذرات الذي يتخط مستويات مرتفعة من الطاقة، وذلك من خلال وصول توزيع بولتزمان إلى مستويات أرفع، ويسجل عندئذ النتيجة بالقول: إن درجة حرارة المادة الحبيبية قد ارتفعت. وبمثل هذه تطبيق على السوائل ملاحظات مماثلة. ولجدر الإشارة إلى أن حركة جزيئات المادة المسائلة غير مقيّدة بالقدر الذي تعاني منه جزيئات المادة الحبيبية. للماء سعة حرارية عالية، مما يعني أن رفع درجة حرارته يتطلب قدرًا كبيرًا من الطاقة. وعلى العكس من ذلك فللماء السائل بحرًا قدرًا كبيرًا من الطاقة الأمر الذي يهبط التجمد عن سبب استخدامه في أنظمة التدفئة المركزية (فضلًا عن كونه رخيصًا)، وعن سبب هذه ارتفاع أو انخفاض درجة حرارة المحيطات، بما يتضمنه ذلك من تأثيرات على مناخنا.

وكما يتبين فالطاقة الداخلية بالاختصار هي مجمل الطاقة الموجودة في النظام، وهي بالاختصار أولاً مجموع طاقات كل الجزيئات وطاقات ما يحدث فيما بينها من تفاعلات. أما إعطاء تفسير جزئي للإنتالبي فإنه لأمر أصعب، وذلك لأن الإنتالبي خاصية مستقطبة للقيام بتتبع حساسي لشغل التمدد، وليس خاصية أصيلة كالطاقة الداخلية. ولهذا الغرض فمن الأفضل التفكير في الإنتالبي كمقياس للطاقة الكلية، ولكن دون أن ننسى أن هذا ليس صحيحاً بالكامل. بالاختصار فإنه ما إن ترتفع درجة حرارة النظام فإن جزيئاته تستغل مستويات من الطاقة أرفع وأرفع، ونتيجة لذلك تزداد قيم كل من متوسط طاقاتها، والطاقة الداخلية، والإنتالبي. أما إعطاء تفسيرات جزئية أصيلة ودقيقة فلا يتأتى إلا للخواص الأصيلة للنظام، كدرجة الحرارة أو الطاقة الداخلية أو كما سنرى في الفصل القادم - الإنتروبي - كما لا يمكن إعطاء مثل هذه التفسيرات للخواص 'الحسية'، أي تلك الخواص التي استقبلت لجعل الحسابات أسهل.

لقد تم بناء القانون الأول بصورة أساسية على مبدأ حفظ الطاقة، أي على حقيقة أن الطاقة لا يمكن استحداثها (خلقها)، ولا إلحاقها. لقوانين الحفظ - وهي القوانين التي تنص على عدم حدوث شيء خاصية معينة - أمل عميق، والتي هو أحد أسباب اليأس العلماء. وخاصة الترموديناميكين منهم، حينما لا يحدث شيئاً توجد نظرية معتبرة هي نظرية نويثر *Noether's theorem*، وهي نظرية كان قد اقترحها الرياضي الألماني إيمي نويثر *Emmy Noether*، المولود سنة ١٨٨٢م والمتوفى سنة ١٩٣٢م، والتي تنص على أنه يوجد لكل قانون حفظ ثلاث مقابيل له. وهكذا فإن قوانين الحفظ متعددة على مظاهر متعددة لشكل الكون الذي نلعبه. وفي الحالة الخاصة بحفظ الطاقة فالتمثيل هو ذلك المتعلق الخاص بشكل الزمن. فالطاقة محفوظة لأن الزمن متماثل: أي أن الزمن ينساب بثبات، فهو لا يتجمع في حزم أو عنقود لتفضي بصورة أسرع ومن ثم يفتت ويتشتت لتفضي بصورة أبطأ. إن الزمن هو بعد متعلق التركيب. فهو كان للزمن أن يتجمع لم يتبدد فإن الطاقة لن تكون محفوظة. ومن ثم فإن القانون الأول للترموديناميك مبني على مظهر عميق للكون، والترموديناميكيون الأوائل كانوا يجسّدون شكله دون وعي منهم.

القانون الثاني، الزيادة في الإنتروبي

The Second Law: The Increase in Entropy

حينما كنت أخاصر في الترموديناميك لطلاب الكيمياء مرحلة البكالوريوس، كنت أبدأ بالقول إنه ليس ثمة قانون علمي أسهم في تحوير روح الإنسان أكثر من القانون الثاني للترموديناميك. ولدي أمل أن ثروا من خلال هذا الفصل لذا كانت هذه هي رايي، بل أمل أكبر في أن توافقوني على ذلك.

يخفى القانون الثاني ببساطة أنه مفهوم، وكما تلك ببساطة رواية من حيث إنه صعب جداً، وبأنه كاشف فكري لدى المعرفة العلمية. وقد اشتهر الروائي والكيميائي السابق سي. بي. سنو C. P. Snow دون ريب، من تأكيده في روايته *The Two Cultures*،¹ إن عدم معرفة القانون الثاني للترموديناميك بعد مكافئة لعدم قراءة ولو رواية واحدة من روايات شكسبير. ومع أنه توجد لدي في الحقيقة شكوك حادة حول ما إذا كان سنو نفسه قد فهم القانون الثاني، فإني أتمنى وإياه في هذه العاطلة الجياشة لزام هذا القانون. للقانون الثاني أهمية مركزية لكافة العلوم، ومن ثم التمهيد للكون، فهذه القانون هو الذي يضع الأسس لهم سبب حدوث أي تغير. ونبدأ لذلك، فليس هو فقط الذي

¹ "The Two Cultures" by C. P. Snow, 1959. "The Two Cultures" is a book that discusses the gap between the sciences and the humanities. It is a collection of essays that were originally published in 1959. The book is a classic in the field of science and education. It is a must-read for anyone interested in the relationship between the sciences and the humanities. The book is available in English and has been translated into several other languages. It is a book that has stood the test of time and is still relevant today. It is a book that is worth reading for anyone who is interested in the relationship between the sciences and the humanities. The book is a classic in the field of science and education. It is a must-read for anyone interested in the relationship between the sciences and the humanities. The book is available in English and has been translated into several other languages. It is a book that has stood the test of time and is still relevant today. It is a book that is worth reading for anyone who is interested in the relationship between the sciences and the humanities.

بمعناها فهم لماذا تتحرك كذا، أو لماذا يحدث تفاعل كيميائي، ولكنه هو أيضاً أساس لهذه لكل الصاميات الأحدا للطاقات الكيميائية، وللتفاعلات القوية والفتية والموسيقية التي عززت حضارتنا.

وكما قد رأينا في القانونين الصغرى والأولى، فإن صياغة وتفسير القانون الترموديناميكي، يقتضيان بنا إلى تقديم خاصية ليرموديناميكية للنظام: لدرجة الحرارة، T . نبحث من القانون الصغرى، والخاصة الداخلية، U . من القانون الأول وبذلك القانون الثاني يتضمن خاصية ليرموديناميكية أخرى هي الإنتروبي (رمزها S). ولكي نجعل أفكارنا على دعائم ثابتة منذ البداية، فيكون من الأفضل أن نأخذ في حسبان أنه في الوقت الذي كانت فيه T مقياساً لكمية الطاقة التي يجوزها النظام، فإن S هي مقياس لجودة (كفاءة) هذه الطاقة؛ فالإنتروبي الشقشع يعني جودة مرتفعة للطاقة، والإنتروبي المرتفع يعني جودة منخفضة لها، وستوسع في هذا التفسير حتى نرى تداعياته في تنبأ هذا الفصل أما في نهاية - ولكون الخواص T و S ، و U قد عُدت واضحة - فيكون قد استكملنا التعرف على مبادئ الترموديناميكية والموضوع برمتي يعتمد على هذه الخواص الثلاث.

النقطة الأخيرة في مجال حديثنا هذا، والتي ستخلق كل هذا الفصل، هي أن قوة العلم تتجلى بالتجريد (الاستخلاص). لذلك، ومع أن أي ظاهرة طبيعية يمكن إدراكها من خلال الملاحظة القوية لنظام معقد ومعمايك، فإن محاولات تطبيقها تصع عبر التعبير عنها بكلمات مجردة. وبالتالي، سترى في فصلنا هذا أنه مع أن القانون الثاني كان قد بُني من خلال الملاحظات على حقيقة عمليات سبب حدود الآلات البخارية بما هب، وحب، فإنه حينما يعبر عنه بشكل تجريدي، يكون صاعداً لكن لخواص الثغرات. ويمكن التعبير عن ذلك بطريقة أخرى من خلال القول: إن الآلة البخارية تتأخر طبيعة أي تغير يفضي النظر عن مادية الأساس المماسك (أو سبب الحديث) الذي

يقوم عليه هذا التغير. إن كل نشاطاتنا، من مضغ الطعام إلى إدراج قلم في القنود، هي في ليها مأسورة بروح العملية التي تحري في الآلة البخارية. فها هي هذه الآلة ؟

ما الآلة البخارية، في شكلها الواقعي وليس المجرد، إلا واحدة من الشبكات الخديعة، وهي تتضمن غلاية وضخامات ومواسير (أنابيب) ومكابس إلا أن روح الآلة البخارية، إلى حم ها، أبسط من ذلك: حيث إنها تتكون من مصدر طاقة حار (أي أن درجة الحرارة مرتفعة)، ومن تصميم يحول الحرارة إلى شغل (مكابس أو تربتك، ومصرف بارد (الوعة باردة) يتم فيه التخلص من أي حرارة زائدة. وهذا يتطلب الأخير، أي المصرف البارد، لا يمكن عادة إدراك المقصود به بصورة مباشرة، فهو قد لا يكون سوى ما هو محيط مباشرة بالآلة، وليس تصميماً خاصاً بهذا الغرض.

كان الفوتسبون في بدايات القرن التاسع عشر الميلادي، يشاهدون عبر العدال ما تقوم به إنجلترا من صناعة، وغدوا حاسدين لما تتمتع به من كفاءة متزايدة في استخدامها لمواردها الوفيرة من الفحم، لضخ المياه التي تغمر مناجمها، ولتسيير مصانعها الناشئة. وفي تلك الأثناء طمع مهندس فرنسي شاب أن يقدم خدمة لاقتصاد وحيش بلاده، وذلك من خلال وضع الحلول لمشكلة محدودة كفاءة الآلة البخارية.

هذا الشاب يدعى سادي كارنوت Sadi Carnot الذي ولد عام ١٧٩٦م وتوفي عام ١٨٣٢م. كانت المعرفة الرائدة ككل تبحث عن كفاءة أعلى من خلال اختيار مادة أخرى غير البخار، كالهبوط مثلاً، تؤدي الشغل، وبالإلا الاستمرار في محاطر العمل عند ظروف الضغوط العالية. وقد اعتمد كارنوت على الفكرة السائدة في ذلك الحين التي ترى أن الحرارة هي مائع غير قابل للوزن، يتجزأ شخلاً من خلال جريده من المكان الساخن إلى البارد، فها كما يدور الماء أثناء هبوطه التواجر (الطواحين المائية). ومع أن نموذجها كان خاطئاً، إلا أنه نجح في الوصول إلى نتيجة مثمرة مفادها أن الشغل المنجز من الآلة البخارية لا يعتمد البتة على نوعية المادة المستخدمة، وإنما فقط على درجتي

حرارة المصدر الساخن الذي يُمدد بالحرارة، وبالبالوعة الباردة التي يتم عندها تصريف الحرارة الزائدة.

تُعرف كفاءة "efficiency" الآلة البخارية - وعموماً الآلة الحرارية - على أنها نسبة الشغل المنجز إلى الحرارة الممتصة. ولذلك، فهو تم تحويل كل الحرارة إلى شغل فإن الكفاءة مساوي 1 (100%)، ولو لم يتم تحويل إلا نصف الطاقة الممتصة إلى شغل، بحيث يتم طرح النصف الباقى في المحيط، فإن الكفاءة مساوي 0.5 (50%)، ولقد تمكن كارتوت من اشتقاق المعادلة الآتية للكفاءة القصوى لمحرك يعمل بين درجتي حرارة المصدر الساخن T_{source} والمصرف البارد T_{sink} :

$$\text{الكفاءة} = 1 - \text{درجة الحرارة المطلقة للمصرف} / \text{درجة الحرارة المطلقة للمصدر}$$

$$\text{efficiency} = 1 - T_{\text{sink}} / T_{\text{source}}$$

تطبق هذه المعادلة ذات البساطة الواضحة على أي آلة ترموديناميكية حرارية كاملة بغض النظر عن كيفية تصميمها، ولحبيب لنا الكفاءة النظرية القصوى، ولأن يؤدي أي أبعاد إحصائية في التصميم للعقد للآلة، إلى إحصائيات أي زيادة في كفاءتها الحقيقية فوق هذه الحد.

لتفترض، على سبيل المثال، أن أحد محطات الطاقة قد توفرت لها بيخان فائق التسخين عند 500°C (973 K)، وتسمح للحرارة الفائضة بالتسرب إلى المحيط عند درجة حرارة 20°C (293 K)، ستكون الكفاءة القصوى 46%، بمعنى أن 46% فقط من الحرارة التي تم الحصول عليها من حرق الوقود، هي التي يمكن أن تتحول إلى كهرباء، وأنه ليس لنا إمكانية لأن يؤدي أي تطوير هندسي للتصميم إلى تجاوز هذه النسبة حاشاً بقيت مرجحة الحرارة عند هذه القيم، إن الطريقة الوحيدة لرفع نسبة التحويل تتألف إما من خفض درجة حرارة المحيط الذي يتم فيه عملية التصريف للحرارة للمحرك، وهو الأمر الذي لا يمكن تحقيقه من وجهة النظر الاقتصادية، وإما برفع درجة حرارة البخار

والمحصول على كثافة تامة، أي 100% فلا بد من أن تكون درجة حرارة المحيط عند الصفر المطلق (0 كلفن) أو أن تكون درجة حرارة البخار ما لا نهاية (∞ كلفن)، وهو الأمر غير الوارد من الناحية العملية.

أسس هذا التحليل الذي قلعه كارنوت خاصية عميقة للآلات الحرارية، ولكن كبحتها كانت غريبة، بل ودخيلة على التعصبات البتسية بما جعل تأثيرها طفيفة في ذلك الوقت، كما هو عادة مصير الأفكار النطقية التي تنشأ داخل المجتمع، حيث يتم إرسالها إلى ما يشبه منطقة الأعراف لتبقى منتظرة ما يؤول إليه مصيرها، ولكن في وقت متأخر من نفس القرن، وبإي وقت كان على كارنوت قد لفته النسيان، أضرمته الثيران من جديد في الاهتمام بمسألة الحرارة، وتيسد المسرح علاقات نظر إلى قضيتي التغير، وبالثبات تحويل الحرارة إلى شغل، من منظور جديد.

العلاقى الأول هو ويليام تومسون William Thomson، والذي صار اسمه في الأخير لورد كالفن Lord Kelvin، وقد ولد عام ١٨٢٤م وتوفي عام ١٩٠٧م، وهو الذي فكر مثلاً في التركيب الجوهري للآلات الحرارية. ففي حين أن المقول الأصغر قد تنظر إلى أن المصدر الحركي هو مرتبط بالفرس في الموضوع، أو ربما المكبس الذي يتحرك صعوداً وهبوطاً بشكل قوي، فإن كالفن - كما سنسعيه مع وجود قليل من الخرافة التاريخية - رأى الأمر بشكل مغاير: فقد عرف ما هو حقي عن الأعين على أنه الشيء الذي لا غنى عنه، عداً أن المصدر البارد - وهو عادة المحيط وليس شوتاً مصغراً - هو مرتبط بالفرس. لقد أدرك كالفن أن إزالة المحيط ستوقف الآلة الحرارية في مساراتها، وحتى تكون دقيقين أكثر، فإن صياغة كالفن Kelvin statement للقانون الثاني للثيرموديناميك الكيميائي هي كالآتي (الشكل رقم ٢.١):

ليس ثمة عملية دائرية يمكن بواسطتها الحصول على حرارة من مصدر حار وتحويلها بكاملها إلى شغل.

بمعنى آخر، تفرض الطبيعة ضريبة على تحويل الحرارة إلى شغل، فلا بد أن يُدفع للمحيط جزء من الحرارة المُأخوذة من مصدرها الساخن. ولا بد من وجود مصدر بارد حتى ولو وجدنا صعوبة في تحديد المقصود بذلك، وحتى لو لم يكن دائماً جزءاً هندسياً من تصميم الآلة. وحسب هذا الشطور، فإن أبحاث التبريد في عطلات توليد الطاقة لأكثر أهمية في عمل هذه المحطات من تلك للتكويرات التي تبدو وكأنها هي التي تُسبب هذه المحطات سواء كانت تلك هي ترميزاتها المُقدَّمة أو التفاعل النووي خالي النعش.

أما العملاق الثاني فهو رودولف كلازيوس Rudolf Clausius، ولد عام ١٨٢٢م وتوفي عام ١٨٨٨م، وكان يعمل في برلين، فقد فكر علياً في عملية بسيطة وهي تدفق الحرارة بين جسمين مختلفين في درجة الحرارة. فهو يدرك الظاهرة المُشكَّكة في أن الحرارة تنساب بصورة تلقائية من الجسم الأعلى درجة حرارة إلى الجسم الأقل درجة حرارة. إن كلمة "تلقائي" spontaneous هي واحدة من الكلمات الشائعة التي سيطر عليها العلم وأضفى عليها معنى أكثر تشديداً ودقة. تعني كلمة تلقائي spontaneous، في علم الترموديناميك، أن حدوث انتقال، أو مسيرة، أو تغير، لا يتطلب إنحياز لأي شكل من أشكال الشغل. وبشكل عام، لكلمة تلقائي spontaneous تعني "طبيعي". وخلافاً للغة اليومية، فإن كلمة تلقائي لا تتضمن معنى يدل على السرعة: إنها لا تعني "سريع". كلمة تلقائي في الترموديناميك توحي بوجود ميل أو قابلية tendency لدى التغير لأن يحدث ويأخذ مجراه. ومع أن بعض التغيرات التلقائية سريعة الحدوث (لقد انقلب على سبيل المثال)، فإن البعض الآخر بطيء إلى حد تكاد تكون سرعة حدوثه غير قابلة للقياس (تحويل الأوكسجين إلى طرايت على سبيل المثال). والتلقائية عبارة عن مصطلح ترموديناميكي يدل على ميل وقابلية العملية للحدوث، وليس بالضرورة على جعلها واقعة فعلياً. وتجدر الإشارة إلى أن علم الترموديناميك لا يظن عبثاً إزاء السرعة بل أبكماً عند كلازيوس، فله ميل لدى الطاقة لأن تنساب

الشغل يتحقق من خلال وصل التلاحة بمصدر الطاقة، والتغير النهائي هو فرق التوليد الذي يحدث عادة في مكان نصفي عن التلاحة، وهذا المكان هو الذي توجد فيه عمليات توليد الطاقة الكهربائية.

كلتا الصياغتين للقانون الثاني من قبل كالفن وكلايوس ليستا إلا تعريضاً لملاحظات حكمة لم يسبق وأن بنى أحد آلة حرارية دون وجود مصرف بارد، حتى ولو أنه لم يتم إدراك أن الصرف موجود أصلاً، وهو الجو المحيط بالآلة. كما أنه لم يلتفت أبداً جسم بارد يندو تلقائياً أسخن من محيطه. وبهذا فإن صياغتهما ليستا في الحقيقة إلا قوانين طبيعية بالغة التي يعني الذي يعني استخدام المصطلح كتلخيص لملاحظات عديدة. ولكن على القانون الثاني واحد أم الثاني؟ لذا مثلاً لا نقول إن صياغة كالفن هي القانون الثاني، وصياغة كلايوس هي القانون الثالث؟

الجواب هو أن الصياغتين متكافئتان منطقياً. بمعنى أن صياغة كالفن تضمن صياغة كلايوس، وصياغة كلايوس تضمن في الأخرى صياغة كالفن. وسأفصل الآن جانباً هذا التكافؤ بين الصياغتين.

لتجول أولاً أنه تم وصل اثنين ببعضهما (الشكل رقم ٢٠.٢)، والآتان تشتركان بمصدر ساخن واحد. وليس للآلة A مصرف بارد، بينما تملك الآلة B مصرفاً بارداً. نستخدم الآلة A لتسير الآلة B لتشغل الآن الآلة A، وستعترض للحظة. وعلافاً لصياغة كالفن، أن الحرارة التي بأطلعا A من المصدر الساخن لتحول بكاملها إلى شغل. هذا الشغل يستهلك لتفعل الحرارة من المصرف البارد للآلة B إلى الصرف الساخن الذي تشترك به الآتان. النتيجة هي استعادة الصرف الساخن لطاقة التي

١. "الميكانيكا الحرارية" د. محمد عبد الحليم، دار النشر: دار الفكر، الطبعة: ١٩٩٠م، ص ١٠٠. ٢. "الميكانيكا الحرارية" د. محمد عبد الحليم، دار النشر: دار الفكر، الطبعة: ١٩٩٠م، ص ١٠١. ٣. "الميكانيكا الحرارية" د. محمد عبد الحليم، دار النشر: دار الفكر، الطبعة: ١٩٩٠م، ص ١٠٢.

محاسب بيقين لا أن نحصى أي من الصيغتين يتضمن دحصى الأخرى، ومن ثم
لمنتظياً تكون الصيغتان متكافئتين، وتعاملن مع أي منهما على أنها صياغة
فيزيولوجية *phenomenological* (ظاهرياً تعتمد على الشاهدة) مكافئة للقانون الثاني
للديناميكا.

لغة موضوع حائلي مثير وهو أن الشغل حتى الآن يمكننا من وضع تعريف
حراري يستد بشكل أساسي على المشاهدات البيكاتيكية، أي على فكرة ليموتريتي
من مجرد أفعال وحيال وبكرات. لذلك نتذكر أن القانون العفري ضمن وجود خاصية
أسيماطة درجة الحرارة، ولكنها يفرز عن التبعيات الظاهرية لكل من سيلينوس
وقهرنبايت، كما أنه تضمن إشارة إلى وجود تعريف أساسه علم الترموديناميك، ومع
هذا فقد ظل التعريف معلقاً لله أدرك كالفرن أن بإمكانه تعريف تدريج لدرجة الحرارة
بدلالة الشغل وباستخدام معادلة كالنوت لكفاءة الآلة الحرارية

سنرمز بالرمز ϵ (الحرف اليوناني إبسيلون) لكفاءة آلة حرارية كاملة، وهي
حاصلة قسمة الشغل الشجر على الحرارة الممتصة. ويمكن قياس الشغل الشجر من الآلة
بعرفة المسافة التي ارتفعها ثقل مرفوع إلى الأعلى. لذا كما قد رأينا أثناء مناقشة
القانون الأول كما يمكن قياس الحرارة الممتصة على الأقل من الشاعية البيئية، من
قياس سقوط الثقل. ولذلك، وكما رأينا في الفصل الثاني، فإنه يمكن قياس الشغل
الطاقة كحرارة من ملاحظة مقدار الشغل الذي يجب إنجازه لتحقيق تغير محدد في حالة
النظام في إزاء غير متف للحرارة، أي إزاء مكظوم الترموديناميكي. ومن ثم قياس الشغل
الذي ينبغي إنجازه لتعويض الغرض، ولكن في إزاء متف للحرارة (ديناميكي)، وبمثل
الفرق بينهما الحرارة الممتصة في العملية الثانية. ولذلك، ومن ناحية البيئية، يمكن
قياس كفاءة الآلة الحرارية من مجرد ملاحظة ارتفاع الثقل وسقوطه في سلسلة من
الشحارب.

تستطيع إعادة كتابة معادلة كارنوت لحساب كفاءة الآلة مرة ثانية مستخدمين الرمز التالي على الكفاءة لتكون:

$$\text{الكفاءة} = 1 - (\text{درجة الحرارة المنخفضة للمصدر} / \text{درجة الحرارة المنخفضة للمصدر})$$

$$\epsilon = 1 - T_{\text{low}}/T_{\text{high}}$$

ومنها فإن:

$$\text{درجة الحرارة المنخفضة للمصدر} = (1 - \text{الكفاءة}) \times \text{درجة الحرارة المنخفضة للمصدر}$$

$$T_{\text{low}} = (1 - \epsilon) T_{\text{high}}$$

أي أن قياس درجة حرارة المصدر الزائد، لا يتطلب منا سوى استعمال الآلة لقياس كفاءة الآلة نفسها. فالووجدنا مثلاً أن:

$$\epsilon = 0.2405$$

فهذا يعني أن درجة حرارة المصدر الزائد لا بد وأن تساوي:

$$T_{\text{low}} = 0.759 \times T_{\text{high}}$$

ما زالت درجة الحرارة المنخفضة للمصدر T_{low} حتى الآن متروكة دون تحديد لها. وبكل هذه الإشكالية فإنه يمكننا اختيار نظام معين، شرطاً أن يكون هذا النظام قابلاً لأن نخلقه، ونعيد تكوين مرث ومرث دون حدوث أي تغير في أي من خواصه في كل مرة من هذه المرات، (يعطى على النظام الذي من هذا النوع اسم النظام حالي القابلة للاستخدام *thermodynamic system*). أي أنه نظام مضمون في عدم تغير خواصه، ومعلوم به، لا أن يكون ربطاً له بتهيئة! (الملك لتذكر من الفصل الأول أننا قلنا إن هورنهات الخواص الدرجة 100 كيرنومتره المثالي درجة حرارة جسمه هو شحناً). بعد أن نخلق هذا النظام نقرر أن درجة حرارته ذات قيمة معينة، ثم نستعمل هذا النظام على أنه هو المصدر الحراري للآلة. إن النظام التكوّن من الماء السائل النقي الموجود، وبشكل متزامن، في حالة توازن مع كل من بخاره وجليده هو

مثال ممتاز للنظام المتشرد. وهذا ما يعرف باسم النقطة الثلاثية triple point وهي التي توجد عندها ثلاث، وفي الوقت نفسه، صلبة وسائلة وغازية، بحالة توازن يُعرف هذا النظام (الماء الموجود بحالاته الثلاث) بأن درجة حرارته تساوي بالتعام 273.16% إن النقطة الثلاثية للماء هي خاصية ثابتة له؛ لا تتأثر النقطة الثلاثية بأي تغير يحدث في المحيط الخارجي، كالضغط، ولذلك فهي قابلة لأن تقاس مرات ومرات وتكون النتيجة هي نفسها دائماً، أي أنها عالية القابلية للاستعادة highly reproducible لأن تعود إلى مثلاً إذا ما سخن قسماً، وغير سلسلة من المشاهدات للأفعال السابقة، إذا ما قست كثافة الآلة البخارية، التي درجة حرارتها مضبوطة الساخن هي النقطة الثلاثية للماء، ووجدنا إثر هذه القياسات أن 0.000001% فيكون قانون على أن نستنتج أن درجة حرارة المنصرف الهارد لا بد وأنها كانت:

$$0.000001 \times 273.16\% = 0.000001\%$$

أي 0.000001% - إن خيار النقطة الثلاثية للماء المتعدد تفريغ كالفرن هو يرته خيار الفرضي، ولكنه يتميز بإمكانية تكراره من قبل كائن من كائن وفي أي مكان في هذه المجرة دون أي لمعوض أو التباس، وذلك بسبب أن خواص الماء تبقى هي نفسها في كل مكان، دولاً الحاجة لعمل ضبط لأي عامل من العوامل

وفي الوقت الراهن صار تدريج سيلزيوس يُعرف بدلالة تدريج ذي أساس ثرموديناميكي أعني وذلك بمجرد أن نطرح منه مقداراً محدداً بدقة، وهو 273.16% من درجة كالفن. واعتماداً على هذا وجد أن الماء، عند الضغط الجوي، يتجمد عند 273% K (ولكن تكون دقيقين أكثر، تقول إنه يتجمد عند أدنى من النقطة الثلاثية بتقدير 0.01% K تقريباً)، وهذه تعادل 0.01% ، والله يظني عند 0.01% K، وهذه تعادل 100% ، ولكن هاتين الفرضيتين لم تعودا "تُبرهن" كما كان عهدهما حينما اقترح سيلزيوس تدريجه سنة 1742م، بل صار من اللازم أن نقاسا تجريبياً. وما زالت القيم الدقيقة لهذا مفتوحة

النفاس والياب لقياسها بدقة متقوِّحاً على مصراعيه ، غير أنَّ القوم التي يمكن الوثوق بها يقولون:

• 373.15218 K (0.00218 °C) - للدرجة لمعدلاته القياسية.

• 373.124 K (99.974 °C) للدرجة خليان الماء القياسية.

وأخيراً يُحسن التنويه إلى أنَّ درجة الحرارة الترموديناميكية تُدعى بين أونة وأخرى باسم "درجة حرارة الغاز الكامل" perfect gas temperature. هذا الاسم الأخير أتى من خلال التعبير عن درجة الحرارة بدلالة خواص الغاز الكامل، وهو غاز افراضي تتعدم بين جسيماته قوى التفاعل أي قوى التجاذب والتنافر. ولقد اكتشف أنَّ درجة حرارة الغاز الكامل، هي نفسها درجة الحرارة الترموديناميكية.

والآن ليحث عن صياغة بديلة للمعادن الثاني، وذلك بغية للفائدة، لا سيما وراء البهرجة الزائدة، إنَّ التحدي الذي يواجهنا هنا هو إيجاد صياغة محكمة، وجامعة مانعة، تجمع لنا صياغتي كالفن وكلازيوس معاً. ولإجراء ذلك نسير على خطى كلازيوس، لنقدم دالة ترموديناميكية جديدة. هذه الخاصية هي *الإنتروبي* entropy، ويرمز لها بالحرف S. بالنسبة لكلمة "الإنتروبي" نفسها، فإننا لا نستطيع تعلياً من معرفة أنَّ أصلها وتاريخها، (أي معرفة إيتيمولوجيتها)، يعود إلى اليونانية، وأنَّها تعني "كمالة تعطاف" is turning؛ لها اختيار الحرف S، والذي يوحي شكله، مصادفةً، بالاعتفاف، لقد اعتد فقط لأنَّه حرف لم يستعمل في ذلك الوقت خاصية ترموديناميكية أخرى، ولأنَّه مناسب لقربه من أحرف الجداء الإنجليزية الأخيرة، فهو جازٍ للحروف P وQ وR وT وW التي كانت كلها قد أُبليت بها مهام أخرى في مجال هذا العلم.

شريعة (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠) (٢٠٢٠).

عدم الانظام؛ لذا لن تكون هناك سوى زيادة طفيفة في الإنتروبي. وبهذا فلي كل حالة من هاتين الحالتين سيكون معقولاً أن أي تغير في الإنتروبي لا بد وأن يتناسب تناسباً عكسياً مع أس ما للدرجة الحرارية (القوة الأولى)، أي T بذاتها كما تبين وثبت، لا T^2 ولا أي شيء آخر أكثر تعقيداً، بحيث يحدث أكبر تغير في الإنتروبي كلما كانت درجة الحرارة متشابهة. وكذلك فإنه وفي كل من الحالتين ستتناسب الزيادة في عدم الانظام مع شدة العكسة (التي لئن كمية الطاقة المتقولة كحرارة)، أو مع أس ما لتلك الكمية (تبين وثبت أنها القوة الأولى). وبهذا، لمعادلة كلايوزس تتوافق مع هذا التعميل، وعليها أن تبين هذه المعادلة نصب أبعاداً بنية هذا الفعل. حيثما تتعلل وينبثق في كيفية تطبيق مفهوم الإنتروبي، وحينئذ نسعى للإراء وتعميق تفسيرنا له.

إن أي تغير في الإنتروبي هو نسبة الطاقة (بالجول) التي نقلت من النظام أو إليه، إلى درجة الحرارة (بالكلفن) التي تم عندها هذا النقل، ولذلك فإن وحدته هي وحدة الجول لكل كالفن ($J K^{-1}$)، فإذا غمسنا على سبيل المثال سخاناً لدرجة حرارة تساوي $1 kW$ أي كيلووات واحد، في ميزان ماء درجة حرارته $20^\circ C$ ($293 K$)، وشغل لمدة عشر ثوانٍ ($10 s$)، فإننا نزيد إنتروبي الماء بمقدار يساوي $0.34 J K^{-1}$ إن إنتروبي كوب واحد ($230 cal$) من ماء يغلي - يمكن حسابه بطريقة أعمق من ذلك قليلاً - بنسبة بمقدار $230 J K^{-1}$ ما أنه من إنتروبي لو كانت درجة حرارته هي درجة حرارة الغرفة.

لنحضر جاعزون الآن للتعبير عن القانون الثاني بدلالة الإنتروبي، وسنبين أن صيغة واحدة فقط ستكون قادرة على أن تحتوي مباحثي كالفن وكلايوزس معاً. لنبدأ بالفرض أن تكون العبارة الآتية هي نص القانون الثاني ونسميها صياغة الإنتروبي:

يزداد إنتروبي الكون بحدوث أي تغير تلقائي.

الديناميكا الحرارية / ٢٥

وحسب نري أن الآلة التي لديها مصرف بارد تستطيع أن تنجز شغلاً عظيماً
التكبير بألة حرارية حقيقية. وكما ذكرنا سابقاً، فإنه كلما طالت الطاقة المصدر
المساخن سيحدث انخفاض في الإنتروبي، في حين أن تحويل جزء من الحرارة إلى
شغل لا يحدث تغييراً في الإنتروبي. ولكن إذا لم نحول كل الطاقة إلى شغل،
ليامكاننا التخلص من جزء منها كحرارة في المصرف البارد. وفي هذه الحالة ستحدث
زيادة في إنتروبي المصرف البارد، وإذا ما كانت درجة حرارته منخفضة بقدر كافٍ -
بمعنى أنها مكتبة هادئة بالقدر المطلوب -، فإنه حتى القدر الطفيف من الحرارة
المضافة في المصرف ستؤدي إلى زيادة في إنتروبي المصرف كاتبة لإلغاء النقص الذي
حصل في إنتروبي المصدر الحراري. ولذلك فإنه على وجه الإجمال، يمكن أن تكون
ثمة زيادة في إنتروبي الكون، ولكن بشرط وجود مصرف بارد يحدث داخله ما يؤدي
إلى إنتاج مساعدة نهائية. هذا هو السبب الكامن وراء اعتبارنا أن المصرف البارد
يُعد جزءاً حيوياً من الآلة الحرارية: لا يمكن زيادة الإنتروبي إلا بوجود المصرف
البارد، ولا يمكن للآلة أن تنجز شغلاً، ما لم تكن العملية إجمالاً ممكنة إنه ليس
غير مُفهم وحسب بل أسوأ من ذلك، أن تكون أنت من يحرك الآلة حتى تنجز لك
شغلاً!

وهكذا يتبين لنا، مما أوضحت سابقاً كما تأملت، أن الجزء من الطاقة المسحوب
من المصدر الساخن - والذي يجب التخلص منه بإلقائه في المصرف البارد، والذي لا
يكون من ثم متاحاً لأن يتحول إلى شغل، هذا الجزء لا يعتمد إلا على درجتي حرارة
المصدر والمصرف، بل يتبين فاعو أكثر من ذلك، وهو أن أدنى قدر من الطاقة ينبغي

التخلص منه ، ومن ثم الحصول على أقصى قدر من كفاءة الآلة في تحويلها الحرارية إلى شغل ، فلهذه لنا بدلة معادلة كارنوت^(١) .

نظر الآن إلى صياغة كلازيوس من زاوية الإنتروبي . حينما تتفادى كمية محددة من الطاقة تجسم الحرارة كحرارة فإن الإنتروبي سينقص ، وهذا النقص سيكون كبيراً بسبب أن درجة حرارة الجسم منخفضة (إنه مكتبة هادئة) . وحينما نحل نفس الكمية من الحرارة على الجسم الساخن ، لنعكس يزداد الإنتروبي ، ولكن هذه الزيادة ستكون قليلة ، بسبب أن درجة الحرارة مرتفعة (إنه شارع ضايق) . وهذا يعني أن الزيادة في إنتروبي الجسم الساخن ليست مثيلة وحسب ، بل إنها وبالتأكيد أقل من النقص في إنتروبي الجسم البارد . وبما لذلك ، فإن محصلة ما حدث هو نقص في الإنتروبي ، إن لمعملية غير تلقائية ، وهذا بالخط ما تنبئته صياغة كلازيوس .

وهكذا نرى أن مفهوم الإنتروبي يحتوي كلها الصياغتين التيرموديناميتين المتكاملتين للقانون الثاني ، وأنه يعمل كمعيار للتغير التلقائي . ومن بين جميع التغيرات

(١) صياغة كارنوت: $\Delta S = \frac{Q}{T}$ ، حيث Q هي الحرارة المضافة و T هي درجة الحرارة المطلقة.

(٢) ص

(٣) صياغة كلازيوس: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ ، حيث dQ هي الحرارة المضافة و T هي درجة الحرارة المطلقة.

(٤) ص

(٥) صياغة كلازيوس: $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ ، حيث dQ هي الحرارة المضافة و T هي درجة الحرارة المطلقة.

(٦) ص - ص

... ص

ص - ص

ص - ص

ص

ص

ص - ص

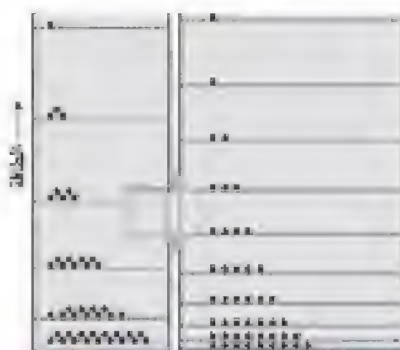
ص - ص

ص - ص

ص - ص

من أن حساب القيمة العددية الفعلية، يأخذ من جهد أكثر مما يحتاجه عرضنا للموضوع هنا. فعلى سبيل المثال، سيؤدي اعتماد الأيزوثيرمي (الثابت الموضوعة الحرارية) للنقل، إلى توزيع حيزات هذا الغاز، والطاقة الكلية الحيزات، في حيز أكبر حجماً مما كان قبل التمدد. ونبدأ بذلك بصبغ النظام أقل انضماماً وتربطاً، ونقصه بذلك قدرتي إمكاناتنا ولزومنا لأن شيئاً تنبؤاً ناتجاً عن مكان وطاقة حزيه بذاته في خطوة معينة، الأمر الذي يترتب عليه زيادة في الإنتروبي.

ويمكن الوصول إلى النتيجة نفسها بطريقة أخرى أكثر تعقيداً، وهي طريقة تعقيداً وهذا أن تصويراً أكثر دقة لا يفيد، في حقيقة الأمر، "عدم الانضمام أو عدم الترتيب، *disorder*" يتم ذلك من خلال النظر إلى الحيزات على أنها موزعة على مستويات طاقة تكون بمزجة لجميعات موجودة في حيز شبيه بمندوق. ويمكن اللجوء إلى ميكانيكا الكم لإجراء الحسابات الخاصة بهذه المستويات للسوح بها (نلاحظ هنا الأمر في نهاية المطاف بحساب أطوال الموجات القائمة *standing waves* التي يمكن حشرها بين جدارين صليين، ومن ثم نفسر هذه الأطوال الموجية على أنها الطاقات). ومن ثم فالنتيجة الموكدة هنا هي أنه كلما تباعدت الجدران فإن مستويات الطاقة تنهار، وتقيد الآن تباعداً (الشكل رقم 22.1). وتكون بلايين من مستويات الطاقة هذه مشغولة (مستكونة) بالحيزات عند درجة حرارة الغرفة، وتوزيع السمات بقصده لنا توزيع بولتزمان الخاص بدرجة الحرارة تلك. وكلما اتسع الصندوق فإن توزيع بولتزمان ينتشر أو يتأثر على عدد أكبر من المستويات، ويستندى احتمالية فئرتنا على تحديد من أي مستوى من المستويات التي حزيه تم اختياره بطريقة معينة. هذه الرتبة (الشكل أو عدم الشكك) التوزيع في التحديد الدقيق للمستوى الذي يشغله حزيه ما، هي في حقيقة الأمر، ما نعبه بقولنا إنه حلت "عدم النظام" *disorder* للنظام، وهي أيضاً عبارة عن انعكاس واستجابة للإنتروبي منزايد.



شكل ١.١: العلاقة بين إجهاد التربة واستراتيجتها. المنطقة المرنة (Elastic) هي المنطقة التي تكون فيها العلاقة بين الإجهاد والاستراتيجية عكسية، أي أن التربة تعود إلى حالتها الأصلية عند إزالة الإجهاد. المنطقة اللدنة (Plastic) هي المنطقة التي تكون فيها العلاقة بين الإجهاد والاستراتيجية غير عكسية، أي أن التربة لا تعود إلى حالتها الأصلية عند إزالة الإجهاد. المنطقة المرنة اللدنة (Elastic-Plastic) هي المنطقة التي تكون فيها العلاقة بين الإجهاد والاستراتيجية عكسية في البداية، ثم تصبح غير عكسية عند تجاوز الإجهاد لحد معين. المنطقة اللدنة الكاملة (Fully Plastic) هي المنطقة التي تكون فيها العلاقة بين الإجهاد والاستراتيجية غير عكسية، أي أن التربة لا تعود إلى حالتها الأصلية عند إزالة الإجهاد.

ولذا صورة معادلة لذلك حينما يتغير الإجهاد بفعل ارتفاع درجة حرارة القار
 فالحسابات التيرموديناميكية الكلاسيكية السهلة المتعددة على تعريف كلايوسس تقضي
 بنا إلى توقع حدوث زيادة في الإجهاد بالارتفاع درجة الحرارة. ويمكن فهم هذه الزيادة
 من المنظور الجزيئي، فالارتفاع درجة الحرارة مع ثبات الحجم، يجعل لتوزيع بولتزمان
 ذبلاً أطول، عاكساً بذلك احتلال الجزيئات لفضء أوسع من مستويات الطاقة. ومرة
 أخرى، طينا تقدي احتمالية لدرتنا على العديد من أي مستويات شئ جزئي.
 ثم اختياره بطريقة عشوائية. هي العكاس والاستجابة لحدث زيادة في عدم الانظام، ومن
 ثم الإجهاد مرتفع.

الذي هو ليس من بين موضوعات هذا الكتاب. ولكن ينبغي أن نذكر أن القول إنه يمكن استعمال معادلة بولتزمان لحساب كثافة الإنتروبيات المضافة للعواد، خاصة تلك البسيطة التركيب كالغازات، وحساب التغيرات في الإنتروبي للمصاحبة لتغيرات، مثل التمدد والتسخين. وفي جميع الأحوال نقول والتقين: إن العلاقات التي تحجب التغيرات في الإنتروبي ما هي إلا صورتاً مطابقة، بالتمام والكمال والمطابقة، لتلك المستجدة من تعريف كلايوس، وإذنا نقادرين على أن نذكر بأن الإنتروبي الكلاسيكي والإنتروبي الإحصائي هما شيء واحد.

ونأخذ الآن لحظة ماضية وذات تاريخ شخصي، أن المعادلة $S = k \log W$ متوافقة على شاهد صريح بولتزمان، باعتبار أنها لزود ما يمكن نقله على صريحه، ومع أنه لم يتم كتابة هذه المعادلة أبداً على نحو ين (تفضل هذا الأمر يعود إلى ماكس بلانك Max Planck)، إلا أنه يستحق ثابته حتى وإن لم نستحق نحن ذلك.

لقد ناقضت عديدة فيما سبق عملية الإقرار بها، فيما أن معادلة كلايوس لا تطبقنا إلا لمعرفة التأثير في الإنتروبي، لأنها تصبح لنا لمسة قياس إنتروبي المادة عند درجة حرارة الثفرية مقارنة بقيمتها عند الصفر المطلق ($T = 0$) وفي كثير من الحالات تعكس القيمة التي تم حسابها عند درجة حرارة الثفرية، ضمن حدود الخطأ التجريبي، تلك القيمة التي تم حسابها بواسطة معادلة بولتزمان، وذلك باستخدام المعلومات التي تم الحصول عليها عن الجزيئات من الدراسات الطيفية، من مثل أطوال الروابط وذواياها. ولكن يوجد في بعض الحالات تناقض أو تعارض يجعل الإنتروبي الترموديناميكي الكلاسيكي مختلفاً عن الإحصائي.

سبق لنا أن اقترحنا، دون تطبيق، أن الحالة الأدنى طاقة ليست سوى حالة واحدة لاغير، حالة خمود واحدة تكون فيها $W = 1$ عند $T = 0$. وأن الإنتروبي عند هذه الدرجة يساوي صفراً وهذا يعني، حسب اللغة (طريقة التعبير) (العملية ليكنها)

أو بأي ترتيب آخر عشوائي للأجزاء. وبكلمات أخرى نقول إن حالة الجمود لأول أكسيد الكربون الصلب لها من الحالات التي تتساوىها في الطاقة الشيء الكثير. ولو فكن كل جزيء من أن يتخذ واحداً من الجاهزين، وكان عدد الجزيئات يساوي N ، فإن $D \approx 2^N$. ولذلك فإنه حتى ولو لم يكن لدينا سوى جرام واحد فقط من أول أكسيد الكربون الصلب، حيث يكون عدد الجزيئات 2×10^{23} ، فإن هذا العدد في الحالات المتساوية الطاقة يُعد بكثير من أن يكون قابلاً للتجاهل أو الإهمال (حاول أن تحسب قيمة D من المعادلة السابقة وسترى). قيمة دالة الإنتروبي (أي قيمة الإنتروبي الحقيقي) لجرام الواحد، والتي تساوي $D \log 2$ ، ستكون 10^23 ، وهذه القيمة متوافقة، وبشكل جيد، مع القيمة المستجدة عملياً.

عند الاستفادة من بساطته لتوضيح وعرض الفكرة المذكورة، فإن أول أكسيد الكربون الصلب يبدو وكأنه مجرد مثال عالي الطاقة ولا يحظى بولع واعتناء فعليين. ولكن في مادة أخرى معروفة وبالغة الأهمية وذات بعدة عالية في مستويات الجمود المتساوية الطاقة highly degenerate: هذه المادة هي الثلج ice ربما لم يخطر على بالنا قط أن نذكر بأن الثلج هو مادة صلبة ذات عدة مستويات متساوية في الطاقة، غير أنه في الحقيقة ذو عدة مستويات متساوية في الطاقة، وهذه التعددية ناجمة عن مواقع ذرات الهيدروجين حول كل ذرة أوكسجين.

يبين الشكل رقم (3.5) الأصل الذي نشأت منه هذه التعددية للثلج. كل جزيء ماء هو H_2O ، وفيه رابطتان بين O و H و $O-H$ ، فصيغته، وفوتانه، ومكونات لازايته يتبعها تساوي نحو 10^{24} . وجزيء الماء متعادل كهربائياً، ولكن الإلكترونات ليست متوزعة بشكل متجانس. لذلك ذرة أوكسجين ثمة تحصل شحنة سالبة على أي من جانبي الجزيء، وبالتقابل فإن كل ذرة هيدروجين تكون ذات تحصل شحنة موجبة، وبسبب ذلك أن ذرة الأوكسجين، تعاني من جوع للإلكترونات، فتجذب نحوها الإلكترونات الخاصة

نشأ مفهوم الإنتروبي من خلال ما يحدث من عمليات في الآلات الحرارية heat engines، والمضخات الحرارية heat pumps، والثلاجات refrigerators، وكافة رتبة الآلات أن تعمل الآلة الحرارية ناشئة عن الحرارة المضافة للمضخة الباردة، والتي تؤدي إلى فوضى تعمل على التوسع. بل عموماً بأكثر من ذلك، عن أي نقص في الإنتروبي. بسبب به أخذ الطاقة بهيئة حرارة من المصدر الحار. وترى من معادلة كارنوت التي يثبت لنا كيفية حساب الكفاءة، أنه يمكن إيجاد أقصى كفاءة متى ما كان المصدر الحار يسخن ما يمكن، والمضخة الباردة يبرد ما يمكن. ولذلك، فإنه يتحقق في الآلة الحرارية، ونقص هذه إضافة إلى الآلات التقليدية ذات المكابس، الترسات البخارية أيضاً، إيجاد أقصى كفاءة باستخدام بخار فوق سطح superheated steam والتدلية الأساسية وراء أن يكون التصميم هكذا هي أن يقلل ارتفاع درجة حرارة المصدر من الانخفاض في الإنتروبي الناتج من سحب الحرارة منه (لكن أجل أن قضى عطشك دون أن يشعر بها أحد ليحسن بك ألا تقلها إلا في شارع شديد الاكتظاظ يسوده أقصى ما يمكن من الضجيج)، بحيث إن ما ينبغي إنتاجه من الإنتروبي في المضخة الباردة ليعوض عن ذلك النقص، يكون بأقل ما يمكن، وذلك لينتج استعمال قدر أكبر من الطاقة لإنتاج الشغل الذي صنع الفرق من أجله.

في الثلاجة refrigerator، ليست سوى جهاز أو تصميم لنزع الحرارة من جسم ونقلها إلى المحيط الخارجي لهذا الجسم. هذه العملية لا تحدث من تلقاء نفسها (أي أنها غير تلقائية)، لأنها تؤدي إلى إخماس الإنتروبي. ولذلك فإننا حينما نسحب (نزع) حرارة من جسم بارد (هذا الجسم هو الكمية الباردة في مثالنا للعطش)، سيحدث نقص كبير في الإنتروبي. وحينما تعمل هذه الحرارة للمحيط الساخن لمستحدث في الإنتروبي زيادة أكثر من النقص الذي حدث بفعل نزع الحرارة من الجسم البارد، والسبب هو أن درجة حرارة المحيط أعلى (لغذاً المحيطة هو الشارع المكتظ والساخن في مثالنا للعطش)، وبهذا تمحيصة ما يحدث للإنتروبي هو نقص فيه. وكذا قد يؤدي إلى هذا الجدل نفسه عندما نقاسم مياخنة كلازيوس للقانون الثاني، تلك المياخنة التي تنطبق تطبيقاً مباشراً على هذه الخطوة. وقد يكون مفيداً أن نعيد مياخنة عبارة كلازيوس بطريقة أخرى، وإن كانت طعنة: **الثلاجات لا تعمل ما لم تشغلها**

يتم تسجيل كفاءة التلاجة على أنها "معامل الأداء" $\text{coefficient of performance}$ للمنظومة وتعرف هذه الكمية بنسبة لفرق الحرارة للزراعة من الجسم البارد إلى الشغل الذي تبني به الشغل هذا النوع. تكلمنا رأيتت قيمة هذا المعامل كلما قلت قيمة هذا الشغل المطلوب، ومن ثم كلما قلت الطاقة التي علينا سحبها من محطة التاجها، وهذا يعني أن التلاجة أكثر كفاءة وبمعدلة حساسة مماثلة لتلك في ثاني فواصل هذا الفصل،⁽¹⁾ فيمكننا أن نختص إلى أنه لأي منظومة تكون فيها درجة حرارة الجسم (الطعام) تساوي T ودرجة حرارة المحيط (البيئة) هي T_0 فإن أفضل معامل أداء يمكن لهذه المنظومة تحقيقه هو:

معامل الأداء (التلاجة) = $1 - \frac{T_0}{T}$ (درجة حرارة المنطقة المحيطة / درجة حرارة المنطقة الباردة) (1)

على سبيل المثال، إذا ما كان الجسم البارد هو ماء درجة حرارته 5°C (278 K)، والتلاجة في مكان درجة حرارته 20°C (293 K)، فإن معامل الأداء سيلاوي 14. ومن

الآن، لنفترض أن لدينا منظومة التلاجة التي تعمل بين 20°C و 5°C ، فإن معامل الأداء سيكون 14. وهذا يعني أن كل وحدة طاقة كهربائية تستهلك في هذه المنظومة ستنتج 14 وحدة طاقة ميكانيكية.

لذلك، فإن كفاءة هذه المنظومة هي 14.5%. وهذا يعني أن كل وحدة طاقة كهربائية تستهلك في هذه المنظومة ستنتج 14.5 وحدة طاقة ميكانيكية.

وهذا يعني أن كفاءة هذه المنظومة هي 14.5%. وهذا يعني أن كل وحدة طاقة كهربائية تستهلك في هذه المنظومة ستنتج 14.5 وحدة طاقة ميكانيكية.

$$COP = \frac{T}{T - T_0} = \frac{278}{278 - 293} = 14.5$$

(1)

$$COP = \frac{T}{T - T_0} = \frac{278}{278 - 293} = 14.5$$

$$COP = \frac{T}{T - T_0} = \frac{278}{278 - 293} = 14.5$$

لذلك، فإن كفاءة هذه المنظومة هي 14.5%. وهذا يعني أن كل وحدة طاقة كهربائية تستهلك في هذه المنظومة ستنتج 14.5 وحدة طاقة ميكانيكية.

أبجتي نزع الطاقة قدرها 10 من الماء، وهو القدر الكافي لتجميد نحو 80 منه عند الظروف القياسية. فستحتاج إلى ذلك شغل يقدر بنحو 2071 إن الواح الفعالي للتلاجات أنها أقل كفاءة من ذلك، وما هذا، على الأقل، ناتج عن تسرب الحرارة من الخارج إلى داخل التلاجة، ومن عدم مصالحة كل الطاقة المعطاة للجهاز شغل لمسار الطاقة. إن التكيف الجوي لا يمتد عن أن يكون نتيجة، وهذا تخالف بين 100 تشيئة بأعلى الثمن. ومما يثير، وهكذا، حينما نرى الطبيعة Nature في استخدامنا للقانون الثاني، فإن الأمر يتطلب قدرًا كبيرًا من الطاقة لمواجهة الطبيعة.

حينما نشغل التلاجة فإن الطاقة المعطاة للمحيط، هي مجموع تلك الزوغة من الجسم البارد، مع تلك المستخدمة لتشغيلها. وهذه المجموعه هي الأساس الذي تعمل المضخة الحرارية heat pump اعتماداً عليه. ذلك الجهاز الذي ينفذ مكان ما (كوسط المنزل) من خلال مبدع حرارة من الخارج إلى الداخلي المضخة الحرارية هي، من ناحية اليدوية، التلاجة يكون فيها المحيط الخارجي هو الجسم الذي يبرد، ونقل الحرارة يتم بحيث يكون نحو الداخل، وكأن ما يهنا هنا هو الجزء الخلفي من التلاجة وليس داخلها. ويُعرف معامل أداء المضخة الحرارية على أنه نسبة تجعل الطاقة المنتجة كحرارة مضخوخة نحو الحيز المراد تداثته (عند درجة حرارة تساوي T_{source})، إلى الشغل الذي تُعمل لتحقيق هذا الضخ. وعلى نفس متوال الحسابات التي أجريت في ثاني وخامس هوامش هذا الفصل، (والتي سيترك أمر إجرائها هنا للقارئ)، يتبين أن أفضل معامل أداء، حينما تكون $T_{\text{reservoir}}$ هي درجة حرارة الحيز الذي التزعت منه الحرارة، هو:

معامل الأداء (المضخة الحرارية) = $1 - \frac{T_{\text{reservoir}}}{T_{\text{source}}}$ (الدرجة المئوية للمحيط لدرجة الحرارة للداخل)

$$\text{Coefficient of performance (heat pump)} = 1 - \frac{T_{\text{reservoir}}}{T_{\text{source}}}$$

والنكث فانه إذا كانت درجة حرارة المكان المراد تداثته تساوي 20°C (293 K) والمحيط عند درجة حرارة تساوي 0°C (273 K)، فإن معامل الأداء يكون 35. وأذاً فحتى

تتمكن من إدخال 1000 جيو الداخل لنحتاج لإلحازو سوى 67 من الشغرة، إن
الطبعة الحرارية ذات القاس 1 kW تسلك سلوك مدقة ذات مقاس 13.3kW.

كما قد بدأنا هذا الفصل زاعمين أننا جميعاً لنا سوى ثلاث مخازن. مع
تفسير لكافة البقارية مجرداً لمزيداً كثافياً ومؤكد صحته. وأيضاً استحضر تركيب من
عدم النظام (فومس)، فإنه لا بد وأن يكون قد سبق بواسطة إنتاج عدم النظام أكبر في
مكان آخر، بحيث تتحقق محتملة زيادة في عدم النظام التكويد شريطة لهم عدم
النظام حسب الطريقة المقلدة التي ومنذئذ. وهذا الأمر هو حقيقة جلية لكافة
الحرارية المحتملة كما كنا قد رأينا. ولكنها في الواقع حقيقتة تكوينة

فعلى سبيل المثال يؤدي احتراق الوقود الهيدروكربوني في آلة الاحتراق قد تدخل
إلى إنتاج غازات تشغل حجماً يتوقف بالقياس مرة الحجم الذي كان يشغل الوقود الداخل
الشماعات التي لاحتراقه، التي ويستتابة مرة إضافية إذا ما نحن أخذنا بالاعتبار
الأوكسجين الذي لم استهلاكه. وإضافة إلى ذلك ستنتج طاقة حرارية يتم تبليدها
(تشتتها) في المحيط الخارجي. وتعميم الآلة يستغل هذا التبدد (التشتت) كعدم نظام
ويستفيد منه، على سبيل المثال لتشييد مبنى من كومة ذات تنظيم أو ترتيب عشوائي من
الطوب (باللهجة الدارجة الطابوق) أو لتسيير تيار كهربائي (الكثروونات
تتحرك بشكل منظم) غير دائرية كهربائية.

يمكن أن يكون الغذاء وولوداً، وعندئذ يكون التبدد (التشتت) الناجم عن
إزدهار في الإثريوبي هو تأييض الطعام (metabolism of food، وتبدد (تشتت) الطاقة
الناتجة عن الأيض، والتعميم الذي أفضى إلى هذا التبدد (التشتت)، ليست رمتة
من المكابس systems والنورس انتقلة للحرارة heat، ولكنها المرات والطرق
الكيميائية الحيوية في الجسم. إن البناء الذي تشييد هذه المرات بالبناء أو نشوته قد
يكون بروتيناً تم تشييده من حموض أمينية، واللبك فمن نعو حينما شاكلي وقد تكون

الطاقة الحرة: توقع الشغل

Free Energy: The Availability of Work

الحالة والمكان لا، وبالتأكيد، لا يمكن أن تكون متغيرة بالطبيعة يمكن الجواب في التولسي الفنية (الشكيبكية) نحن لا نقصد بقولنا: الطاقة الحرة *free energy* أن الطاقة ليست بذات قيمة نقدية، فهي الترموديناميك، تقصد بهذا الوصف تلك الطاقة التي تمتلك القدرة في أن تنجز شغلاً، عوضاً عن أن تنزع على غير هدى إلى خارج النظام كحرارة.

كما قد رأينا أنه حينما يحدث احتراق عند ثبات الضغط، فالطاقة التي تنتج كحرارة تتحول بالتغير في إنتالبي النظام. ومع أنه قد يوجد تأثير ذو قيمة محددة في الطاقة الداخلية للنظام، فإن النظام في واقع الأمر لا بد وأن يدفع المحيط "مشرية" ، لأن جزءاً من الطاقة الداخلية لا بد وأن يستهلك لإبعاد المحيط عن النظام بعملية التمدد، وذلك ليسنى له توليد حيز تشغله النواتج في حالة كفاءة، فإن الطاقة التي يمكن إطلاقها كحرارة، ستكون أقل من التغير الذي حدث في الطاقة الداخلية. كما أنه توجد هناك احتمالية وجود "مترتبة" مسترجعة *free related*، وذلك حينما يكون الحيز الذي تشغله النواتج أقل حجماً من ذلك الذي كانت تشغله المتفاعلات مما يقضي إلى انكماش النظام. وفي مثل هذه الحالة فإن المحيط هو من سينجز شغلاً على النظام، وهو ما يعني

الطاقة الحرة هي الطاقة المتاحة للشغل في ظل شروط ثابتة للضغط ودرجة الحرارة. وهي تختلف عن الطاقة الداخلية الكلية للنظام، لأنها تأخذ في الاعتبار الشغل المبذول في التمدد أو الانكماش.

ازدياد طاقة النظام، وهذا ما يجعل النظام قادراً على إطلاق قدر من الحرارة يكون ذلك الذي يُعطي التغير في الطاقة الداخلية، أي أن النظام بعد تدوير الشغل الوارد إليه ليكون بهمة حرارة صادرة عنه. واختصار نقول: إن الإثباتي هو آلة حاسبة للحرارة تأخذ بمسألة كلاً (أثروماتيكياً) التغيرية المدخلة أو المسترجعة كدخل، وتخرج لنا حساب النتج الحراري دولاً حاجة لحساب مساهمات الشغل على التردد.

إن السؤال الذي يرض نفسه علينا الآن هو بخصوص ما إذا كان على النظام أن يدفع ضريبة للمحيط حتى يتمكن من إنجاز شغل، أيكنا الحصول على كامل التغير في الطاقة الداخلية كدخل، ثم لا بد من نقل بعض هذا التغير إلى المحيط كحرارة، فلا يكون التطور لإنجاز الشغل إلا ما هو أقل من التغير الذي حصل؟ وحتى نتاح للنظام فرصة لإنجاز شغل، هل يجب دفع ضريبة بشكل حرارة؟ بل حتى هل ثمة إمكانية لوجود ضريبة مسترجعة، بحيث نكون قادرين على الحصول على شغل أكثر مما دولنا حسب التغير الفعلي في الطاقة الداخلية؟ باختصار وبصورة عاتلة لدور الإثباتي، هل ثمة حاسبة ثيرموديناميكية تركز على محصلة الشغل عوضاً عن محصلة الحرارة التي تنتج عن عملية ما؟

كما قد وجدنا، من خلال القانون الأول، تلك الحاسبة الثيرموديناميكية المناسبة للحرارة، وسنبناها الإثباتي. وسنجد، من خلال القانون الثاني والثيرموي، تلك الحاسبة الثيرموديناميكية المناسبة للشغل واسترجع البوح باسمها. نحن والقانون من ذلك أننا نعرف أنه يمكن لأي عملية أن تتغير شغلاً متى ما كانت تلقائية: إن حدوث العمليات غير التلقائية يحتاج بحذ ذاته إلى شغل، ولذلك نؤكد دائماً أن هذه العمليات لغرض إنجاز شغل، هي أسوأ من غير محددة.

الميكانيكا الحرارية هي فرع من الفيزياء يدرس العلاقة بين الحرارة والشغل والطاقة. وتعتبر من الفروع الأساسية في الفيزياء الكلاسيكية. وتدرس العمليات التي تحدث في الأنظمة الفيزيائية عندما يتم تحويل الطاقة من شكل إلى آخر، مثل تحويل الحرارة إلى شغل أو العكس.

وعلياً من أجل أن نعرف العمليات التلقائية أن نذكر يوماً أهم سمة للقانون الثاني، وهي إقامة النظر وتركيزه على ما يطرأ على إنتروبي التكون، أي إلى مجموع إنتروبيات النظام والمحيط. فحسب القانون الثاني، يصاحب التغير التلقائي إزدياداً في إنتروبي التكون. والنتيجة البتامة من وراء التأكيد على كلمة "التكون" هي أنه يمكن لعملية ما أن تكون تلقائية ومنحزة لشغل حتى ولو أدى حدوثها إلى نقص في إنتروبي النظام شريطة أن تحدث زيادة أكبر في إنتروبي المحيط ومن ثم يكون الإنتروبي الإجمالي قد ازداد. فحينما رأينا نقصاً تلقائياً في الإنتروبي، كما هو الأمر حينما نشيد بناء، أو تكون بلورة، أو ينمو نبات، أو تنشق ذكوة، فإنه حتماً وداعاً لا بد وأن يكون قد صاحب هذا النقص في إنتروبي النظام إزداد أكبر في الإنتروبي في مكان آخر.

ولكن نعرف ما إذا كانت عملية ما تلقائية، ومن ثم فادرة على إنتاج شغل، فلا بد أن نعرف ما يصاحب هذه العملية من تغيرات في إنتروبي كل من النظام والمحيط. إنه لن يغير التاسب القوام والعمليات الحسابية مرتان منفصلتان، أحدهما للنظام، والثانية للمحيط. ولكن إذا ما كنا جاعزين لحصر اعتماداً في أنواع معينة من التغيرات، فإنه لم طريقة لدمج العمليتين الحسابيتين في عملية واحدة، وتتجز الحسابات من خلال تركيز النظر على خواص النظام فقط ومن خلال السير في هذا الطريق، سيكون بقدورنا التعرف على الخاصية التيرموديناميكية المنشودة لغرض تقدير كمية الشغل الذي يمكن الحصول عليه دولاً الحاجة لحساب "مضربة الحرارة" على التفرد.

الحلوة الذكية هي أن ندرك أننا لو قصرنا التغيرات فقط على تلك التي تحدث عند ثبات كل من درجة الحرارة والحجم، فإن التغير في إنتروبي المحيط يمكن التعبير عنه بدلالة التغير في الطاقة الداخلية للنظام. وعرضي سبب ذلك أنه عند ثبات الحجم، لا توجد وسيلة لتغيير الطاقة الداخلية للنظام مغلق إلا عبر تبادل الطاقة مع المحيط كحرارة ولا غير، وهذه الحرارة هي التي نستخدم لتغيير إنتروبي المحيط وحساب مقدار هذا التغير بواسطة معادلة كلايوس للإنتروبي.

حينما تتغير الطاقة الداخلية للنظام مغلق ثابت الحجم بتقدير ΔU ، فإن كل هذا التغير في الطاقة يكون ناتجاً عن تبادل حراري مع المحيط. فلو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد زادت (مثلاً، لو أن $\Delta U = +100$ ج)، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغير في الطاقة الداخلية قد انتقلت من المحيط إلى النظام أي أن المحيط فقد هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنترنسي المحيط قد تغير بتقدير $\Delta U_{HT} = -$ وهذا نقصان. ولو أن الطاقة الداخلية للنظام كانت قد نقصت (مثلاً، لو أن $\Delta U = -100$ ج)، فمن المؤكد أن حرارة مساوية لهذا التغير في الطاقة الداخلية قد انتقلت من النظام إلى المحيط. أي أن المحيط اكتسب هذا القدر من الطاقة كحرارة، ومن ثم سيكون إنترنسي المحيط قد تغير بتقدير $\Delta U_{HT} = +$ وهذا زيادة. ولذلك فإن التغير الإجمالي في إنترنسي الكون في كلا الحالتين سيكون:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta U_{HT}$$

حيث ΔS هو التغير في إنترنسي النظام. إن مكونات هذه الدالة هي خواص النظام فقط. عملاً قليل سنعملها بالصورة:

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta U - T \Delta S$$

حيث قد ضرب طرفها في T ثم غير ترتيب حدود طرفها الأول.

ولترتيب الحسابات، نقدم الآن طاقة النظام الداخلية وإنترنسيه مجتمعين. يسمى هذا المجموع طاقة هلمهولتز *Helmholtz energy*. ويرمز لطاقة هلمهولتز بالرمز A . والصورة الرياضية هي:

$$A = U - TS$$

كان الألماني هيرمان فون هلمهولتز Hermann von Helmholtz فيزيولوجياً وفيزيائياً، ولد سنة ١٨٢١م وتوفي سنة ١٨٩٤م، وهو من صاغ نفس قانون حفظ الطاقة، وله مساهمات عامة في علم الإحساس وعلم الأحياء والفنل العصبي والسمع والبرموديناميك.

عند ثبات درجة الحرارة فإن التغير في طاقة علمهولتز يعزى للتغيرات في الطاقة الداخلية والإنتروبي، بحيث إن:

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

تماماً كما كنا قد وجدنا قبل قليل فيما يخص $T \Delta S$ (eq. 8.15). ولذلك فما التغير في A إلا شكلاً مقبلاً للتغير في الإنتروبي الإجمالي للكون عند ثبات درجة حرارة النظام وحجمه. وبسبب أن التغير التفاضلي يعكس تغيراً إيجابياً (ازدياداً) في الإنتروبي الكون، وذلك حينما يكون اعتماداً متصياً على العمليات التي تحدث عند ثبات درجة حرارة والجسم. فإن المعنى الضمني الهام لهذه النتيجة هو أن التغيرات التفاضلية تعكس حدوث نقص في طاقة علمهولتز الخاصة بالنظام ومن ثمهم هذا عدم نسيان أن الشروط ثبات درجة حرارة النظام وحجمه، هو الذي أتاح لنا التعبير عن التفاضلية بدلالة خواصه، وتحديدًا طاقته الداخلية ودرجة حرارته وإنتروبيته.

قد يبدو وكأن التغيرات التفاضلية تعكس حدوث انخفاض في قيمة خاصة معينة، فلي حياناً اليومية ليل الأشياء نحو الأسفل أو الانخفاض، وليس نحو الأعلى أو الارتفاع. ولكن بحسن بنا ألا تتخادع بما ينبغي به الشائع وأقولف، لعل A الطبيعي للانخفاض ما هو إلا من نتاج تعريفنا لها. وبسبب أن طاقة علمهولتز تمثل نسخة مقبلة إجمالي إنتروبي تكون متعاكسة الاتجاه من ارتفاع في الإنتروبي الكلي "إلى انخفاض في طاقة علمهولتز" ما هو ببساطة سوى انعكاس للكينيه التي حررنا بها طاقة علمهولتز لتو لحصبة المبادلة الخاصة بحساب ΔA ، غير آبهين بالتطبيقات، فستجد أن الحصول على قيمة سالبة لها يتحقق حينما يحدث انخفاض في الطاقة الداخلية (ΔU سالبة) وازدادة في الإنتروبي (ΔS موجبة). وعندئذ قد تنقثر إلى استنتاج أن الأنظمة تميل نحو طاقة داخلية أدنى وإنتروبي أعلى. وهذا استنتاج خاطئ. تحطية أن التغير التفاضلي يفضل أن تكون ΔU سالبة مودها أن ΔU ، من خلال $\Delta A = T \Delta S - \Delta U$ ، تفضل في حقيقة الأمر

مساعدة إلكتروني المحيط. إن المعيار الوحيد للتغير التلقائي في الترموديناميك هو الزيادة الإلكترونية للكون ولا شيء غيره.

وكما أن علامة تلقائية التغير هي طاقة هلمهولتز، فإن لهذه الطاقة دوراً هاماً أكثر. يكمن في: إنها تبتعد عن أقصى شغل يمكن الحصول عليه بفعل عملية تحدث عند ثابت درجة الحرارة وهذا لم يكن فهمه بسهولة. فمن معادلة كلازيوس للإلكتروني $(\Delta S = \Delta Q / T)$ نرى أنها تؤدي إلى العبارة $\Delta S = \Delta Q / T$ نرى أن ΔS هو الحرارة المنقولة إلى المحيط في عملية عكسية، في حين أن ΔH يساوي مجموع الحرارة والشغل المتبادلان فيما بين النظام ومحيطه، والفرق بينهما بعد السماح لانكشاف الحرارة، أي $\Delta H - T \Delta S$ ، هو التغير في الطاقة نتيجة لإنتاج شغل فقط. وهذا هو السبب التكملي وراء تسمية طاقة هلمهولتز باسم دالة الشغل 'work function' ووراء إعطائها الرمز A ، كون كلمة 'Arbeit' الألمانية التي تبدأ بالحرف A تعني 'شغل'. ومع هذا فإن أكثر أسمائها شيوعاً هو معنى الطاقة الحرة *free energy*، الذي يبتعد عما هو موجود في النظام من طاقة تشتت الحرية لأن تنجز شغلاً. أو بعبارة أخرى عما هو موجود في النظام من طاقة تشتت الحرية لأن تنجز شغلاً.

ما أن فكر بطاقة هلمهولتز من زاوية طبيعتها الجزئية إلا وتصبح القطة الأخيرة أكثر وضوحاً. وذلك ينقل مائتين لنا في الفصل الثاني من أن الشغل هو الحركة المنظمة في المحيط، كما في تحريك كل ذرات الغزل في نفس الاتجاه. إن وحدات الحد TS في التعريف التي تبين لنا أنه A تساوي TS - U هي نفس وحدات الطاقة التي نقيس U ، ويمكننا النظر إليها على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة غير منتظمة في نظام مثل فيه U كامل الطاقة. ومن ثم لا يفرق بين U و TS و $(U - TS)$ هو الطاقة المخزونة بشكل منتظم. يتقدمون أن نذكر بالطاقة المخزونة بطريقة منتظمة على أنها تلك الطاقة المتاحة لإحداث حركة منتظمة في المحيط (شغل). ولذلك فليس ثمة طاقة حرة لأن تنجز شغلاً غير الفرق بين U و TS و $(U - TS)$ ، وهي تلك الآلية من الطاقة الكلية مضافاً إليها طاقة 'عدم الانتظام'.

النظام دفعها للمحيط. وبلي الحقيقة للأمر هنا أفضل من مجرد عدم دفع حرارة. إذ قد يسمح المحيط لنفسه أن يمد النظام بـ حرارة وذلك لأنه يتفاد أن يتحمل نقصاً في إنتروبي مادام الإنتروبي الكون سيكون قد ازداد. وبكلمات أخرى، إن النظام قد بعض بطرية مسترجعة. هذا الدفق من الطاقة على هيئة حرارة يزيد الطاقة الداخلية للنظام بتقدير يمكن استغلاله لإنتاج مزيد من الشغل والذي يمكن إلجازه بدوره. وهذا الموضوع متضمن أيضاً في تعريف طاقة هلمهولتز. إذ أن تكون قيمة Q سالبة فإن قيمة (ΔA) ستكون موجبة، وستمثل كمية متسالة إلى الطاقة الداخلية عموماً عن أن تكون مطلوبة منها، وستكون ΔA أكبر من ΔA في هذه الحالة، سيكون الشغل الذي يمكن إلجازه أكبر من ذلك الذي يمكن إلجازه من ΔA فقط.

ولو تناولنا الموضوع مثال يتضمن ترفافاً لا تنضت الصورة أكثر. فحينما يتم حرق لتر واحد (١١) من الغازولين (وقود السيارات) فيستج غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء. وسيكون التغير في الطاقة الداخلية (١١.١١)، وهذا يعني لنا أنه لو تم الحرق عند ثبات الحجم (أي في إناء مصمت ومغلق بإحكام)، عندئذ فإنه سيتم تحرير طاقة قدرها ١١.١١ كحرارة. والتغير في الإنتالبي سيكون أقل من التغير في الطاقة الداخلية بتقدير ١١.١١. هذا التقدير يعني لنا أنه لو تم الاحتراق في إناء مفتوح للمحيط الجوي، فلما سيتم تحرير من حرارة عندئذ لن يكون بأقل من ١١.١١ إلا بتقدير طفيف (في الحقيقة أقل بتقدير ١١.١١). وهكذا نلاحظ أن الحرارة المحررة في الحالة الثانية أقل، لأن طاقة مقدارها ١١.١١ قد استهلكت لإلجازه شغل للرفع بالهبط الجوي بعيداً. حتى يتم توفير جزء للغازات الجديدة الناتجة، فيصبح التلوي المتحرر كحرارة أقل. وبمصاحب الاحتراق الزيادة في الإنتروبي، لأن كمية الغازات الناتجة تتلوق كمية الغازات المتفاعلة (تدليق استهلاك كل ١١ جزءاً من غاز O_2 يتم إنتاج ١١ جزءاً من غاز CO_2 و ١١ جزءاً من بخار الماء). مما يعني أن المحصلة من زيادة قدرها تسعة جزئيات لحارة)، وقد وجد

اشتهر بقلة الكلام والظهور أمام العامة، ونشر عمله الكثيف واقتصر بهارة ودلة عاليتين في الحيلة التي نعدّها الآن مقبولة *بصاحبة كآلة تبه كونكتكت العلوم* *The Transmutation of the Connection Academy of Science*، ولم يحظ هذا العمل بالتقدير الذي يستحق إلا بعد أن قام خلفاؤه بتفسيره.

بنفس الطريقة التي بُدِئتَ غيرها التغيّر في طاقة علمبولتر، AA، عن مجمل الشغل الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة، فإن التغير في طاقة غيس، AG، يتبدّل عن شغل غير المتبدّل non-expansive work، الذي يمكن لعملية أن تنجزه عند ثبات درجة الحرارة والضغط. ومثلما أنه من غير الممكن حقيقة تقديم تفسير جزئي للإنتالبي، والذي ما هو إلا الحقيقة غير آلة حاسبة وكبيرة، فإنه من غير الممكن أيضاً تقديم تفسير جزئي لطاقة غيس. وإنه ليكني لأغراضنا هذا أن نذكر بها كطاقة علمبولتر، على أنها مقياس للطاقة المخزونة بطريقة متصلة ومن ثم حرة لأن تنجز شغلاً.

سبق لنا أن استعملنا في الفقرة السابقة كلمة "مثلاً" عند نظرتنا إلى أنه من غير الممكن إعطاء تفسير جزئي لطاقة غيس، وتوجد "مثلاً" أخرى علينا ملاحظتها في هذه الفقرة، لعلنا أن طاقة علمبولتر هي تعبير مُقنّن للتغير الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الحجم، وهذا يذكرنا بما سبق أن حددناه وهو أن:

$$AA = -T \Delta S(\text{total})$$

مع ليز أن العملية التلقائية يصاحبها نقص في A، فإن طاقة غيس هي تعبير للتغير الإجمالي في إنتروبي الكون حينما تحدث عملية عند ثبات الضغط، ومن ثم فإن:

$$AG = -T \Delta S(\text{total})$$

وبهذا فإن معيار التلقائية لعملية ثابت الضغط هو أن تكون AG سالبة:

عند ثبات الحجم، تكون العملية تلقائية عندما يؤدي إلى نقص في طاقة علمبولتر عند ثبات الضغط، وتكون العملية تلقائية عندما تؤدي إلى نقص في طاقة غيس.

وفي كلتا الحالتين فإن التثاق الأساسى للطاقة هو زيادة إنتروبي الكون، ولكن في هاتين الحالتين يمكننا التعبير عن هذه الزيادة بدلالات خواص النظام فقط دونما الحاجة إلى إجراء حسابات خاصة بالقيط.

الطاقة غير أدمية قصوى في الكيمياء وفي مجال الطاقة الحرارية *thermodynamic*، وهي دراسة الانخفاض من الطاقة لهما هو بيولوجي (أحيائي). إن معظم العمليات في الكيمياء والبيولوجي، تحدث عند ثبات درجة الحرارة والضغط، ولذلك فمن الحق أن نقرر ما إذا كانت عملية ما تلقائية، وقادرة على إنجاز شغل من غير نوع شغل التمدد، فما علينا إلا اللجوء إلى طاقة غيبس. وفي الواقع حينما يستعمل الكيميائيون والبيولوجيون مصطلح "الطاقة الحرة" فإنهم في أغلب الأحوال يقصدون طاقة غيبس الحرة. ستناقش فيما يلي ثلاثة تطبيقات:

الأول: التفسير التيرموديناميكي للتحول الطوري phase transition (التجمد والتليان مثلاً). يقصد بمصطلح "طور" هيئة مادة معينة، مثل أطوار الماء الثلاثة، الصلب والسائل والبخار.

الثاني: إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إحداث تفاعل آخر على أن يحدث في غير التفاعل التلقائي (مثل ما نلاحظه الطعام في أجسامنا ومن ثم نسير أو نفكر).

الثالث: المحافظة على التوازن (كما هو الحال عندما نغمر خلية كهربائية -بطارية- مستهلكة، لم هيئة كما يحلونها القول المعاداً).

تحدث أولاً عن التفسير التيرموديناميكي للتحول الطوري، فلنحن نعرف أن طاقة غيبس للعادة التفية تتناقص بارتفاع درجة حرارتها. وبإمكاننا أن نرى كيف يمكن الوصول إلى هذه الحقيقة من خلال تعريف الطاقة الحرة بأنها:

حيث يوضح هذا التعريف أن ارتفاع درجة الحرارة يزيد من القيمة المقررة من الإنتالبي ومن ثم تنخفض قيمة الطاقة الحرة، ولا بد هنا من عدم تبيان أن قيمة إنتروبي المادة دائماً موجبة، وكشفت عموماً التحليلي. فعلى سبيل المثال تلك طاقة غيس لمئة غرام من الماء السائل البارد الذي يوضحه لنا الخط الموسوم بكلمة سائل في الشكل رقم (٤.٦)، وسنؤكد طاقة غيس للماء الصلب (الثلج) يوضعه الخط الموسوم بكلمة ثلج في الشكل نفسه ولكن بسبب أن إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من الثلج أقل منها للسائل بمعنى ذلك إلى أن جزيئات الصلب مرتبة ومنظمة أكثر من جزيئات السائل التي ما فتئت عن الحركة والاضطراب العشوائي. - فإن طاقة غيس للصلب لا تتغير بتغير درجة الحرارة بنفس شدة انحدارها للسائل. وهذا ما يوضعه الخط الموسوم بكلمة صلب في الشكل. أما إنتروبي نفس الكتلة (١٠٠ غرام) من بخار الماء فهو أكثر بكثير مما هو الماء السائل، وذلك لكون جزيئات ماء المائات الحرام تشتت حيث تكون في الحالة الغازية (البخارية) حجماً أكبر بكثير من الحجم الذي تشغله حيث تكون في الحالة السائلة، ومن ثم فإنها ستكون موزعة في هذا الحجم بمشوائية كبيرة. ونتيجة لذلك فإن طاقة غيس لبخار تتخفض بمئة بالمئة جراء ارتفاع درجة الحرارة، وهذا ما يوضعه الخط الموسوم بكلمة غاز في الشكل رقم (٤.٦). ولا ينبغي أن ننسى أن الإنتالبي عند درجات الحرارة المنخفضة يكون للصلب أقل منه للسائل، (هذا نفهمه من أن انصهار الصلب يستدعي انصهار طاقة)، وكشفت لأن الإنتالبي السائل يكون أقل منه للغاز (هذا نفهمه من أن تبخر السائل يستدعي انصهار طاقة). وهذا ما جعلنا نرسم طاقات غيس في الشكل رقم (٤.٦) بدءاً من مواقعها النسبية في المحور الأيسر للشكل.



مع زيادة درجة الحرارة، فإن نسبة الغاز في الخليط تزداد، ونسبة السائل تزداد، ونسبة الصلب تزداد. وبذلك، فإن الخليط يصبح أكثر استقراراً مع زيادة درجة الحرارة. وبذلك، فإن الخليط يصبح أكثر استقراراً مع زيادة درجة الحرارة. وبذلك، فإن الخليط يصبح أكثر استقراراً مع زيادة درجة الحرارة.

السمة البامة هنا هي أنه مع أن طاقة جيبس للسائل أكبر منها للصلب عند درجات الحرارة المنخفضة، إلا أن الحطين يتطابقان عند درجة حرارة محددة وهي 373 K . حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي، ومن عند هذه النقطة وبعداً، يصبح السائل هو الأقل في طاقة جيبس. وكما قد رأينا أن الاتجاه التلقائي هو ذلك القضي إلى خفض طاقة جيبس (عطيناً ألا تنسى أن سببه ذلك هو الاستجابة لتحقيق أكبر زيادة ممكنة في الإنتروبي الإجمالي)، ولذا كانت قياسية أن نغزو ذلك إلى أن الصلب أكثر استقراراً من السائل عند درجات الحرارة المنخفضة، ولكن ما أن ترتفع درجة الحرارة وتصل إلى 373 K يصبح السائل هو الأكثر استقراراً فينصهر الصلب تلقائياً. تبقى طاقة جيبس للسائل هي الأقل من الصلب ومن الغاز إلى أن يقوم ضغط المنحصر للغاز بقطع خط السائل. ويتحقق ذلك بالنسبة للماء عند درجة حرارة محددة، وهذه الدرجة هي 100°C أو 373 K حينما يكون الضغط هو الضغط الجوي القياسي.

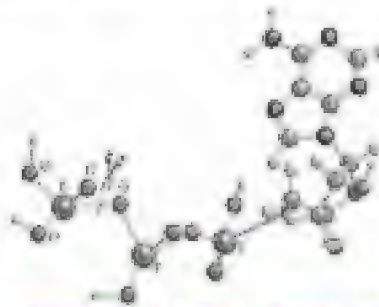
ومن عند هذه النقطة وبعدما يصبح الغاز هو الأكثر استقراراً من السائل والصلب، إذ يتحول النظام إلى قدر منخفض لطاقة غيبس فينبخر السائل تلقائياً، أو بعبارة أخرى ماكرقة أكثر، يعلو السائل تلقائياً.

ليس ثمة مشكلة في ألا يسبق خط الغاز خط السائل فيقطع خط الصلب قبله، في مثل هذه الحالة ستتحول المادة من حالتها الصلبة إلى حالتها الغازية دون أن تتغير إلى الحالة السائلة المتوسطة. هذه العملية تسمى *sublimation* بأن الثلج الجاف (أي ثاني أكسيد الكربون الصلب) يقوم بذلك، فهو يتحول مباشرة إلى غاز ثاني أكسيد الكربون.

يمكن التعبير ترموديناميكياً بنفس الطريقة عن كافة التغيرات الطورية، أي الانصهار والتجمد والتكثف والتبخير والتسامي وتلذذور فلانك أكثر توسعاً وعمداً أن يمكننا من مناقشة تأثير الضغط على درجة الحرارة التي يحدث عندها التغير للمادة من طور إلى آخر، فالضغط يؤثر في مواقع الخطوط التي تبين العلاقة بين طاقة غيبس ودرجة الحرارة، وبذلك فنغيره بنير من مواقع نقاط التقاطع. وعلى سبيل المثال فإن تأثير الضغط على مواقع خطوط الماء هو السلول عن بعض الظواهر الشائعة، فمثلاً ضغط متدنية جداً سيقطع خط الغاز خط الصلب قبل أن يقوم بذلك خط السائل مما يؤدي به إلى التسامي، وهذا السلوك هو السلول أيضاً عن الحفء الجليد في صياح يوم شديد البرودة، وذلك حينما يكون الثلج جافاً بحق.

والآن نتحدث عن التطبيق الثاني، وهو إمكانية أن يؤدي حدوث تفاعل معين إلى إجبار تفاعل كثر على أن يحدث في غير اتجاهه التلقائي، فأجسامنا ثلاث على طاقة غيبس. إن العديد من العمليات التي تشكل حياتنا هي تفاعلات غير تلقائية، ولهذا تكون هي السبب في تحللنا وتفتت بعدنا لموت، وبعدما تتوقف هذه التفاعلات التي لهذا بأسباب الحفء عن العمل. أحد الأمثلة البسيطة (البسيطة مبدئياً)، هو تشييد جزيء بروتين عبر تعلم العديد من جزيئات الأحماض الأمينية للفرقة في سلسلة واحدة. إن تشييد البروتين ليس عملية تلقائية، وسبب ذلك أن الانظام في عملية التشييد هذه يتحقق من عدم انتظام.

ثلاثة مجموعات متتالية من الفوسفات، ومجموعة الفوسفات بعد ذاتها هي تجمع لفوات الفوسفور والأوكسجين (يوضح لنا ذلك اسمه الذي يحتوي على المقطع "tri" الذي يعني "ثلاثة" والمقطع "phosphate" الذي يعني "فوسفات"، عند قطع (تفكيك) كل مجموعة فوسفات في الليبي (الشكل رقم 4.1) وذلك بالتفاعل مع الماء، ومن ثم إنتاج ثنائي فوسفات أدينوسين *adenosine diphosphate* الذي يرمز له بالرمز ADP ، تسببت الخفض كبير في طاقة الحبس، هذا الانخفاض تأسى جزئياً عن الزيادة في الإنتروبي التي لحقت بفصل الفوسفات الناتجة عن تحرير مجموعة الفوسفات من السلسلة. ولتحفز الإشارة إلى أن إنزيما الجسم تستخدم من هذا الانخفاض في طاقة قيس - يسلط هذا الوزن الثقلي - تحدثت الربط بين الأحماض الأمينية، ومن ثم البنى التركيبية جزئياً بروتين. إن ربط حمضين أمينين يتطلب جهود طاقة ثلاثة جزئيات من ATP ، ولذلك فإنه بروتين نموذجي من 10^4 جملتها لبنياً سيحتاج لطاقة يطلقها قرابة 250 جزئ ATP .



هذا النموذج الجزيئي يوضح التركيب البنائي لجزيء ATP (أدينوسين ثلاثي الفوسفات) وهو جزيء حيوي مهم يشارك في تخزين ونقل الطاقة داخل الخلية. يظهر الجزيء بوضوح سلسلة الفوسفات المتتالية (التي تسمى "الذيل") والجزء الأدينوسيني (الذي يسمى "الرأس").

نما حركات ATP، ذلك الوقت التوفي بعد موت حركات ATP، فإنها لا يمكن بكثير جداً من أن تكون مجرد نفاذات، إنها تعود لتصبح حركات ATP جديدة من خلال الدخول في تفاعلات تزيد ربط مجموعة لويسات إلى كل منها، بحرية بذلك مقدور من طاقات ليس أكثر بكثير من تلك التغيرات التي تحدثها، فإذا حدثت إزادات أو زوايا أكثر هذه التفاعلات من الوزن الثقيل هي تفاعلات تليخض الطعام التي تحتاج حتى يمكن من البلاء بصورة مستمرة قد يكون ذلك الطعام هو تلك المادة التي تكون قد تطلبت مير تفاعلات أعظم وأعظم، تفاعلات نتج الكثير من طاقة قيس، لتكون في النهاية مقدور على العمليات الحيوية التي تحدث في الجسم.

وأخيراً تحدث عن التطبيق الثالث وهو المحافظة على التوازن، لهذا هو غني عن البيان بالنسبة للتفاعلات الكيميائية أنها تسمى للوصول إلى حالة تسمى "توازن" *equilibrium*، وهي حالة يبدو عندها وكأن التفاعل توقف قبل أن يتحول كافة المتفاعلات إلى نواتج في بعض الحالات تكون المكونات عند التوازن هي فقط النواتج، ويوصف التفاعل عندئذ بأنه "تام" *complete*، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء واحد أو ثان من المتفاعلات قادرة بين تلك الأعداد الباهظة من حركات النواتج، والآن العصارخ على ذلك هو التفاعل الانفجاري بين الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء. وفي المقابل أنه تفاعلات يبدو وكأنها لا تحدث، ومع ذلك، فإنه حتى في هذه الحالة سيوجد جزيء أو حركتان من النواتج قابع بين تلك الأعداد الباهظة من حركات المتفاعلات، ومثال ذلك ذوبان اللعاب في الماء، غير أنه يوجد الكثير من التفاعلات تقع بين هذين الطرفين، حيث تكون المتفاعلات والنواتج موجودة بوفرة. ومن المهم جداً في الكيمياء أن نلاحظ بعين الاعتبار التوازن المشككة لهذا التوازن وكيفية تأثرها بالتغيرات كدرجة الحرارة والضغط إن الأمر الهام في التوازن الكيميائي هو أن نحققه لا يعني أن التفاعل كان من حدوثه فعلى المستوى الجزيئي، يمكن في

حالة هيجان وفوضي عازمة : التفاعلات تعطي نتائج والنواتج تعطي مفاعلات، غير أن العمليتين مختلفتان بنفس المرحف، ولذلك فليس ثمة محصلة تغير إذا التوازن الكيميائي هو توازن ديناميكي *thermodynamic*، وهذا ما يجعله حساساً للظروف؛ إن التفاعل ليس هامداً بل مازال يتبع.

طاقة غيبس هي المفاتيح، لعمرة أخرى نرى أنه عند ثبات درجة الحرارة والضغط، يميل النظام إلى الاتجاه الذي يقلل منها وعند تطبيق ذلك على التفاعل الكيميائي فعليه أن يترك أن طاقة غيبس للتفاعل تعتمد على مكونات الخطة. وإذا الاعتداد أصلاً، أجمعنا الفرق بين طاقات غيبس للتفاعلات وهي ثباتية، والنواتج وهي ثباتية أيضاً؛ فلكما أن التغير هو من مفاعلات ثباتية إلى نواتج ثباتية، فإن طاقة غيبس تتغير من قيمتها للمفاعلات الثباتية إلى قيمتها للنواتج الثباتية أيضاً. أما الأصل الثاني فهو امتزاج أو اختلاط للمفاعلات والنواتج تبعينما تكون المواد ثباتية، أي غير مختلطة ببعض، فإنه ليس ثمة زدهاد أو نقصان في الإنتروبي بفعل المزج، ولكن عند امتزاج أو اختلاط المواد فهذا يساهم في إنتروبي النظام، ومن ثم فإن المزج، ومن خلال المساواة $G = TS - TS$ ، يحدث مساهمة في طاقة غيبس للنظام، هذه المساهمة تكون عند أقصى ما يمكن حينما تكون التفاعلات والنواتج موجودة بوفرة، وحينما يكون الخطة شاملاً لكل المكونات.

وجد عند أخذ طين العاملين، أو الإسهامين بالاعتبار، أن طاقة غيبس تنحسر إلى نهاية صفري تقع عند مكونات وسطية. هذه المكونات هي مكونات التفاعل عند التوازن. وأي تركيب يقع إلى يسار أو يمين هذه النهاية الدنيا تكون طاقة غيبس له أكبر، ويميل النظام للمجرة التلقائية نحو أدنى قدر من طاقة غيبس، ونحو المحافظة على التركيب الذي يحقق ذلك. وحينما يكون النظام في حالة التوازن فإنه يعتقد أي ميل لأن يتجه نحو أي من الاتجاهين يوضح الشكل رقم (1.5) تلك الحالات التي يكون عندها

موضع التوازن متزاحاً نحو اليسار كثيراً ومن ثم يكون قريباً من التفاعلات، وهذه هي الحالات التي يصل فيها النظام إلى التوازن بمجرد تكون كميات متشعبة جداً من التواتج (كما في ذوبان الملح في الماء). كما يوضح الشكل مقابل ذلك الحالات التي يكون عندها موضع التوازن متزاحاً نحو اليمين كثيراً ومن ثم يكون قريباً من التواتج، وهذه هي الحالات التي لا يصل فيها النظام إلى التوازن إلا حينما لا تبقى من التفاعلات سوى كميات متشعبة جداً (كما في تفاعل البيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء).



من أجل أن يكون التوازن متزاحاً نحو اليسار كثيراً ومن ثم يكون قريباً من التواتج (كما في ذوبان الملح في الماء). كما يوضح الشكل مقابل ذلك الحالات التي يكون عندها موضع التوازن متزاحاً نحو اليمين كثيراً ومن ثم يكون قريباً من التواتج، وهذه هي الحالات التي لا يصل فيها النظام إلى التوازن إلا حينما لا تبقى من التفاعلات سوى كميات متشعبة جداً (كما في تفاعل البيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء).

إحدى طريقتي التي تكاد تكون بديهية، والتي يصل إليها التفاعل إلى حالة التوازن هي حالة البطاريات الكهربائية المنهكة (يقال أحياناً ليته)، أي تلك التي تم استهلاكها فلا تعود قادرة على إنتاج تيار كهربائي. يحدث في البطارية تفاعل كيميائي يؤدي إلى دفع الإلكترونات في دائرة خارجية من خلال تراكب الإلكترونات على أحد

القطبين وسحبها منه بواسطة القطب الثاني. هذه العملية تلقائية من الناحية الترموديناميكية. ويمكن أن نحيل حدوثها حينما تتحول التفاعلات الموضوعة داخل الإناء المحكم الإغلاق إلى تواتج، وتتحرك الكونات من اليسار إلى اليمين بالطريقة التي يوضحها الشكل رقم (1.5) وأخذ طاقة قيس بالتناقص حتى تصل إلى أدنى قدر لها أي أن التفاعل الكيميائي وصل إلى حالة التوازن. وبهذا لم يعد ثمة ميل لدى التفاعلات لإعطاء مزيد من التواتج. ومن ثم يتوقف دافع الإلكترونات في الدائرة الخارجية. لقد وصل النظام إلى أدنى قدر لطاقة Gibbs، وصار مصير البطارية في إنتاجها للتيار الكهربائي المنته. ولكن التفاعل الذي يحدث في داخلها ما زال يتجنى

القانون الثالث: انعدام إمكانية إخراج المفقود

The Third Law: The Unattainability of Zero

فقدما حتى الآن درجة الحرارة والطاقة الداخلية والإنتروبي. ومن الناحية الجوهرية، يمكن التعبير عن كل الترموديناميات بدلالة هذه الكميات الثلاث. كما قدمنا الإثباتي وطاقة هلمهولتز وطاقة جيبس، ولكننا نورد كميات حساسة وليست مغايرين أساسية جديدة. ولذا نون الثالث للترموديناميات ليس من نفس مجموعة الثلاثة الأولى. بل جادل البعض في أنه ليس قانوناً ترموديناميكياً على الإطلاق. فقط لكونه لا يقدم خاصية ترموديناميكية جديدة. ومع هذا فإنه هو ما يجعل تطبيقاتها في الواقع ممكنة.

ولقد تضمنت سيالقات حديثنا عن القانون الثاني للفيحيات للقانون الثالث حيثما تحدثنا عن العلاجات. فقد رأينا أن معامل أداء العلاجة يعتمد على درجة حرارة كلى من الجسم الذي نريد تبريده والضغط. كما رأينا من المعادلات التي وردت في الفصل الثالث⁽¹⁾ أن معامل الأداء ينخفض إلى الصفر والحرارة من الجسم المراد إلى الصفر أي

— 1977 —

1. $\frac{1}{2}$ 2. $\frac{1}{2}$ 3. $\frac{1}{2}$ 4. $\frac{1}{2}$ 5. $\frac{1}{2}$ 6. $\frac{1}{2}$ 7. $\frac{1}{2}$ 8. $\frac{1}{2}$ 9. $\frac{1}{2}$ 10. $\frac{1}{2}$

1. *Phragmites* (Common Reed)

1997

१. 'तु'

1. *Lygus*

100

أثنا بحاجة لأن نتجزئ شيئاً يتزايد دون توقف، ومن ثم شيئاً لا نهائي، وذلك من أجل زيادة الطاقة من الجسم كحرارة مع اقتراب درجة الحرارة إلى الصفر المطلق.

كما أننا نلجأ إلى القانون الثالث مرة أخرى عندما نحدثنا عن القانون الثاني، ولكننا قد رأينا وجود مغايرتين لتعريف الإنتروبي، إحداهما ترموديناميكية لكلازيوس، والثانية إحصائية لبولتزمان. هناك التعريفان ليسا متماثلين بالكامل، فالأول، ترموديناميكي يتعرض للتفسير في الإنتروبي، والثاني إحصائي يتعرض للإنتروبي المطلق. والأخير يجرى أن إنتروبي النظام أثناء الانتظام، أي الذي يكون بدون موضع مكانية (موضعية) وبدون موضع حرارية - بالخصار، النظام الذي يكون في حالته الحاملة غير المتعددة -، هذا النظام يكون ذا إنتروبي مساوياً للصفر يقضى النظر عن التركيب الكيميائي للنظام. أما التعريف الأول فيترك الباب مفتوحاً لأن يتخذ إنتروبي المادة قيمة موجبة عندما $T = 0$ وأن تكون للمواد المختلفة قيم إنتروبي مختلفة عند هذه الدرجة.

القانون الثالث هو الحلقة الأخيرة لتأكيد أن تعريف كلازيوس وبولتزمان هما تعريفان خاصة واحدة، ومن ثم فهو الذي يرد ويشرح التفسير الذي يحدد أن التغير في الإنتروبي المقسوب ترموديناميكياً هو عبارة عن التغيرات في عدم انتظام النظام، على اعتبار أن المصود بعدم الانتظام هو التفسير المعقد نسبياً الذي قلت مناقشته في الفصل الثالث. كما يتيح القانون الثالث الاستفادة من المعطيات والبيانات الناتجة عن القياسات الحرارية، كالسمات الحرارية، للتنبؤ بما تتكون منه الأنظمة المتفاعلة من مكونات مولفة حالة عند التوازن كما أن لديه مضامين عميقة، خاصة لأولئك الذين يشغلون الوصول إلى درجات حرارة شديدة الانخفاض.

وكما هي العادة في الترموديناميك الكلاسيكي (التقليدي)، فإننا نركز على ما هو خارج النظام الذي يعنينا، أي على محيطه، ونجعله، على الأقل في البداية، أية معلومات أو مقاهيم مسبقه قد تكون لدينا بخصوص التركيب الجزيئي للنظام بمعنى أننا

إذا ما كنا نسير إلى التوصل إلى قانون ثيرموديناميكي ، فعليه أن نشعر بذلك وبصورة كلية بطريقة فيزيوميتولوجية (ظاهرة).

لما أشياء قريبة وميرة تحدث للعادة عند تبردها إلى درجات حرارة منخفضة جداً ، فعلى سبيل المثال لم نكتشف الصورة الأصلية للتوصيل السائل *superconductivity* ، وهو القدرة مواد معينة على توصيل الكهرباء دون إبداء أي مقاومة ، إلا بعدما تمكنا من تبريد المادة إلى درجة حرارة السيليوم السائل (القرب من 4 K) . بل إن السيليوم السائل نفسه يُبدى عند تبرده إلى قرابة 1K خاصية جاذبة للعادة هي *superfluidity* ، وهي القدرة على التدفق والتسلق على الجدران الذي يتكونه دولاً لزوجة تذكر إن التجميد ، والذي يمزى جزئياً إلى مجرد وجود هذه الخاصية ، يكمن في تبريد المادة إلى درجة الصفر المطلق نفسها التجميد الآخر الذي سنعود إليه لاحقاً هو اكتشاف ما إذا كان بالإمكان - بل ما إذا كان ذا معنى حتى - أن تبرد المادة إلى درجات حرارة أدنى من الصفر المطلق ؟ أي ما إذا كان بالإمكان كسر حاجز درجة الحرارة .

لقد أثبتت تجارب تبريد المادة إلى الصفر المطلق أنها صعبة للغاية ، ليس فقط بسبب كمية الشغل المتزايدة التي يتوجب بذلها لسحب كمية محددة من الحرارة من الجسم بالقرب درجة حرارته إلى الصفر المطلق ، بل لأنه تم تسليم أيضاً تحديقة استحالة المحافظة على الصفر المطلق والوصول إليه بواسطة التقنيات الحرارية التقليدية ؛ أي تلك التلاجات المبينة على أسس تصميم الآلة الحرارية والتي نوقشت في الفصل الثالث . هذه الشاعنة التحريية هي نص السخنة الفيزيوميتولوجية (الظاهرة) للقانون الثالث للثيرموديناميك :

لا يمكن لعدة نهائي (كحد) من العمليات الحرارية السحاح في تبريد جسم إلى الصفر المطلق

هذه عبارة تافهة ، ولكننا كنا قد رأينا أنه يمكن التعبير عن القانونين الأول والثاني بعبارة تافهة كهذه ، إلا يحدث تغير في الطاقة الداخلية لنظام معزول ، لا نستطيع آلة حرارية أن تعمل دون

مصروف بارد، وما إلى ذلك، ولذلك ليس هذا دليل ضعف في وضعونه لاحظ أنه يشير إلى العملية الفعالة: فقد توجد عملية من أنواع أخرى ولكنها تنوب الجسم إلى الصفر المطلق، ولكن الجهاز الذي يستعمل لن يقى على نفس الحالة التي كان عليها في البداية.

لعلك تذكر - من الفصل الأول - أننا قدما لكمية θ على أنها المقياس الأكثر طبيعية more natural للدرجة الحرارية (على اعتبار أن $1\&T = 0$)، وأن الصفر المطلق يتطابق لهجة لا نهائية للكمية θ وإذا ما قمنا بأن القانون الثالث في نصه - الذي ذكرنا قبل قليل - موجود لدى أساس يستعملون θ للتصير عن درجة الحرارة فيصير القانون دليلاً على نفسه، لأنه يمكن أن يتخذ صياغة أخرى:

لا يمكن لعدد نهائي من العمليات الدورية السحاج في توريد حجم إلى θ لا نهائية وهذه صياغة شبيهة بالقول إنه ليس ثمة سلّم نهائي يمكن أن نصل به عليه لبروح اللانهاية. لا بد أن القانون الثالث يعني ما هو أكثر مما يبدو.

كما قد يتبادر إلى الهموديناميكيين يفنون مشارين ومتعوشين حيث لا يكون شيئاً يحدث إطلاقاً، وأنه يمكن أن يكون للنفي للعمليات الحتمية متى ما لمكونها فيها ينفقة وحالية. والسير إلى التداينات الزمائية في هذه الحالة هو الإلكتروني، وعليه أن نلاحظ بالاعتبار الكمية التي يمس من خلالها القانون الثالث التعريف الترموديناميكي للإنتروبي ونحتاج من أجل ذلك التفكير في الكمية التي يتم من خلالها الوصول إلى درجات الحرارة المنخفضة.

لتفترض أن النظام يتكون من جزيئات تشكل منها الإلكترون واحد فقط، وعليه أن نعرف أن الإلكترون المفرد حامية التزل طبيعي، والذي يمكن - إضافة أفراسها هنا - التفكير به وكأنه حركة مغزلية فعلية ولأسباب تحد جذورها في ميكانيكا الكم. يظل الإلكترون بسرعة ثابتة ويمكن أن يفعل ذلك إما باتجاه عقارب الساعة وإما بعكسها. ويرمز لهاتين الحالتين من التزل بهمين رأس أحدهما إلى الأعلى (↑)، ورأس الثاني إلى الأسفل (↓). ونحن نعرف أن الحركة المغزلية تولد مجالاً مغناطيسياً. مما يصبح لنا

وتعتمد الكثافة بعد ذلك، لمعدل التمدد التي تؤدي للتو مقلطة ثابتة التدفحة، ثم تعزله عزلاً حرارياً وتخفض الجوانب أديباتياً. ستحدث هذه الدورة مزيداً من التقلص في درجة حرارة التمدد بحيث أنه بإمكاننا من الشاحبة البينية تكرار هذه العملية الدائرية حتى تنخفض درجة الحرارة إلى الدرجة التي نرغب.

عند هذه النقطة، يزرع الشب الذي في القانون الثالث ثياب الحمل التي ينقص إياها فإذا ما كان الإنتروبي البنية بوجود المجال المتناطيسي وبغير وجوده، هو كما هو مبين في النصف الأيسر من الشكل رقم (5.1)، سيكون بإمكاننا إنشاء سلسلة من الخطوات الدائرية التي نلعب بالتمدد إلى الدرجة $T = 0$ ، وذلك عبر سلسلة محدودة من الخطوات. لم يتم إثبات إمكانية الوصول إلى الصفر المطلق بهذه الطريقة، فعما يتطوّر عليه الأمر هو أن الإنتروبي لا يتصل شتط المين في الجزء الأيسر من الشكل، ولكن يجب أن يكون كما بينه الجزء الأيمن، حيث يتقاطع للتمديد عند $T = 0$.

توجد وسائل أخرى يمكن أن نفكر بها من أجل الوصول إلى الصفر المطلق بطريقة دائرية، فعلى سبيل المثال، يمكن لنا أن نأخذ غازاً عند حجم معين ثم تقلص حجمه بالضغط عليه عند ثبات درجة الحرارة بطريقة أيزوثيرمية، ثم نسمح له بالتمدد المكثوم (بطريقة أديباتية) إلى حجمه السابق. هذا التمدد المكثوم ينجز شتلاً، وبما أنه ليس ثمة حرارة تأتي إلى النظام، فإن الطاقة الداخلية تنخفض. وكما كنا قد رأينا، فإن التمدد الأساسي للطاقة الداخلية للغاز هو الطاقة الحركية جزيئاته، ولذلك فلا بد أن يؤدي التمدد المكثوم إلى جعلها بطيئة، وهذا يقود بذلك إلى خفض درجة حرارة الغاز. يبدو للوهلة الأولى وكأنه بإمكاننا هذه الدورة، أي انضغاط الغاز عند ثبات درجة الحرارة ثم تمدده لمدى مكثوماً، أن تتكرر بشكل متواصل، على أن يتبين أمر درجة الحرارة إلى الصفر غير أنه تبين أن تأثير التمدد المكثوم على درجة الحرارة يتغير كلما انخفضت درجة الحرارة، وهذا ما أعاق الاستفادة من هذه الوسيلة واعتبرتها

بل حتى يمكن ابتكار وسيلة أكثر إحكاماً وإتقاناً، وذلك من خلال تفاعل كيميائي تستخدم فيه مادة مضاعفة A، تتحول إلى مادة ناتجة B، ومن ثم إعداد طريقة كيميائية (مكثومة) لإعداد الناتج المادة A، وأخيراً تكرار العملية ومرة أخرى أظهرت الدراسة الدقيقة لهذه التقنية أنها ستقتل في التوسل إلى الصفر المطلق بسبب أن إنتروبيّ النظامين A و B لا يزالان إلى نفس القيمة بالقرب درجة الحرارة إلى الصفر. إن انقضاء الظهور المشترك لهذه الإختلافات التراكمة يكشف أنه يجرى إلى التراب إنتروبيات تؤدي إلى القيمة نفسها بالقرب T إلى الصفر. ولذلك بإمكاننا أن نستبدل بالنص الترموديناميكي (الظاهرية) السابق، نصاً جديداً أكثر تعقيداً ومعبراً عنه بدلالة الإنتروبي:

بالقرب من الصفر كل مادة تملك درجة التبلور إلى القيمة نفسها بالقرب درجة الحرارة إلى الصفر. لاحظ أنه لا دليل عملي، ولا القانون الثالث، ينبثقنا عن القيمة المطلقة للإنتروبي المادة حينما تكون درجة الحرارة المطلقة صفراً، أي عندما $T=0$. كل ما يتضمنه القانون هو أن جميع المواد لها الإنتروبي نفسه عند $T=0$ ، ما دامت لها حالات حدود غير متعددة المستويات (convergent ground state) (ليس لمة النظام منتهي للنس). عن عدم النظام مكاني من النوع الذي يميز الفج (غير أنه من المناسب والمقول أن يكون الصفر هو القيمة المشتركة المخذرة لكل المواد الناعمة التبلور، وتبعاً لذلك تصل إلى نص "الإنتروبي" الاصطلاحي للقانون الثالث:

إنتروبي كل المواد الناعمة التبلور يساوي صفراً عند $T=0$

لا يقدم لنا القانون الثالث خاصية ترموديناميكية جديدة، ولذلك فهو ليس من طراز القوانين الثلاثة: إنه يشير ببساطة إلى إمكانية التعبير عن الإنتروبي بقيمة مطلقة

بدرز للموهلة الأولى أن أهمية القانون الثالث تنحصر في انتقال الإشعاع لتحطيم السجل القياسي لأدنى درجة حرارة يمكن الوصول إليها (وهو $0.000\ 000\ 000\ 1\ K$) تقريباً للمواد الصلبة و $0.000\ 000\ 000\ 0$ للمواد الغازية حين تتحرك الجزيئات ببطء بحيث إنها تستغرق ثلاثين ثانية لقطع بوصة واحدة. وخلافاً لقوانين التيرموديناميك الثلاثة الأخرى التي تحكم حياتنا اليومية بارتباط محف، فإنه يبدو وكأن لا علاقة للقانون الثالث بشؤون الحياة اليومية.

وبالتأكيد فإنه لا توجد للقانون الثالث تداعيات ملحّة في حياتنا اليومية، ولكن توجد له تداعيات ملحّة بالنسبة للعالمين في المختبرات فهو يُعرّض ويشعث بوحدة من التقديرات أو التكاليف العلمية الثمينة ويزوّاء ويُفصد هنا على وجه التحديد الغاز الكامل (النتائي)، فالغاز الكامل - وهو مائع يمكن النظر إليه على أنه حشد قوسوي من جزيئات مستقلة في حالة حركة عشوائية نشطة - يُتخذ ليكون نقطة البداية لكثير من المناقشات والعيادات النظرية في التيرموديناميك، غير أن القانون الثالث لا يؤمن بوجوده عند $T = 0$. ولن نورد هنا الحوارات المتعلّقة بهذا الأمر لكونها شكاكية إلى حد كبير، غير أنها جميعاً تتبع من تلاشي الإنتروبي عند $T = 0$. توجد مسكّنات شكاكية لا تبدو وكأنها إصابات مُني بها نتيجة (إنه)، وبهذا يتعاضد علم التيرموديناميك مع هذا الهجوم الضاري من نواتجه. كما يوجد نداع شككيّ يتعلق بحقيقة أن أحد أهم التطبيقات الرئيسة في التيرموديناميك، هو الاستغناء من المعلومات والمعطيات الحرارية، وعلى وجه الخصوص السمات الحرارية القوية على مدى واسع من درجات الحرارة، حساب مكونات التركيب

$$\begin{aligned}
 & \text{Normal expansion coefficient} \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln \rho_i}{\partial \ln T} \right) = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right) \\
 & \text{Normal expansion coefficient} \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln \rho_i}{\partial \ln T} \right) = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right) \\
 & \text{Normal expansion coefficient} \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln \rho_i}{\partial \ln T} \right) = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right) \\
 & \text{Normal expansion coefficient} \quad \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln \rho_i}{\partial \ln T} \right) = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)
 \end{aligned}$$

المتفاعلات عند التوازن، من أجل التلاؤم الحراري حول ما إذا كان تفاعل ما مرشحاً للتفاعل أم لا، ومن أجل تحسين ظروف تطبيقه في الصناعة. يقدم القانون الثالث مفتاح هذا التطبيق، الأمر الذي لا يمكن تحقيقه لو كانت إلكترونيات القوة مختلفة عند الصفر المطلق.

بمعنى ما، فإنه لا يمكن إحراز الصفر المطلق والوصول إليه، ولا ينبغي التوصل كثيراً على القانون الثالث وتعميمه ما لا يحتمل، لأنه في تعبيره عن عدم إمكانية الوصول إلى الصفر المطلق يهتم بالعمليات التي تحافظ على التوازن الحراري وتكون دائرية. ولذلك فهو يترك الباب على مصراعيه لإمكانية الوصول إليه عبر طرق غير دائرية. *نقطة التلاؤم* السعال الذي قد ينشأ ويثير الفضول هو ما إذا كان بالإمكان الخروج وسيلة تتغلب بها العينة إلى الجانب الآخر للصفر، حيث تكون درجة الحرارة "الطولية" سالبة، مهما كان مؤدى هذا المعنى.

والهم معنى أن تكون درجة الحرارة تحت الصفر، أي أقل من أدنى قيمة ممكنة لـ T ، وهو كما يبدو أمر متناقض، فليكن أن نتذكر من الفصل الأول أن T هي عامل يظهر في توزيع بولتزمان، ويحدد أعداد قاطشي أو متخذي مستويات الطاقة المتوافرة وسيكون من الأسهل، وعملياً من الأسهل للإدراك، أن نأخذ نظاماً يتسوي طاقة التين فقط، مهما مستوى حالة التعمود. ولأن يملوه في الطاقة الحال الواقعي لذلك، هو غزل إلكترون في مجال مغناطيسي من النوع الذي تم الحديث عنه في هذا الفصل قبيل. وكما كنا قد أوضحت، فبسبب أن هاتين الحالتين اللغزليتين تعبران عن توجيهين متعاكسين للتقسيم المغناطيسي، فإن لهذين الاتجاهين طاقتين مختلفتين.

حسب توزيع بولتزمان، فكل درجة حرارة محددة بقيمة معينة، سيكون عدد الإلكترونات ذات الطاقة المنخفضة (أي التي تتخذ الاتجاه الغزل لـ \uparrow) أكثر من تلك ذات الطاقة المرتفعة (أي التي تتخذ الاتجاه الغزل لـ \downarrow). وعند $T = 0$ ، ستكون كل الإلكترونات في مستوى طاقة التعمود. تؤدي زيادة درجة الحرارة إلى عزوف الإلكترونات

مستوى لخمود عن متواها هذا، والمجاها إلى المستوى الأعلى، وستزداد أيم كل من الطاقة الداخلية والإنتروبي. حينها تصبح درجة الحرارة لا نهائية، فإن الإلكترونات ستوزع بالتساوي على المستويين، فتمتصها سيظل اتجاه الغزل إلى وإمتصها الآخر سيظل اتجاه الغزل ↑. وسيكون الإنتروبي قد وصل إلى نهايته العظمى، أي تلك القيمة التي تتناسب حسب معادلة بولتزمان، مع 108.3 .

بلاحظ أيضا يجب أن درجة الحرارة اللانهائية لا تعني أن كل الإلكترونات في الحالة الأعلى: فعدد درجة الحرارة اللانهائية يكون عدد الإلكترونات في الحالتين متساوي وكتابة عامة: إذا ما كان للنظام عدة مستويات من الطاقة، فإن هذه المستويات عند درجة الحرارة اللانهائية ستكون ممتلئة بالتساوي.

افترض الآن أن T سالبة، كأن تكون 900 K -، نجد أن عدد سكان المستوى الأعلى في توزيع بولتزمان، حينها تكون درجة الحرارة سالبة، هو أكثر من عدد سكان المستوى الأدنى. لنفكر حدث، على سبيل المثال عند درجة الحرارة المرجعية 300 K ، أن كانت نسبة:

أعلى : أدنى

$$5 : 1$$

فإن جعل درجة الحرارة تساوي 900 K - سيجعل الأمر:

أعلى : أدنى

$$1 : 5$$

أي أن عدد حالات الغزل ذات الطاقة العالية سينفوق عدد حالات الغزل ذات الطاقة المنخفضة شمس مراد. ويجعل درجة الحرارة 200 K -، فإن:

أعلى : أدنى

$$1 : 11$$

ويجعل درجة الحرارة 100 K - فإن:

أعلى : أدنى

$$1 = 125$$

ويجعل درجة الحرارة 10 K - فإن:

أعلى : أدنى

$$1 : 1 \quad 000 \quad 000 \quad 000 \quad 000 \quad 000 \quad 000$$

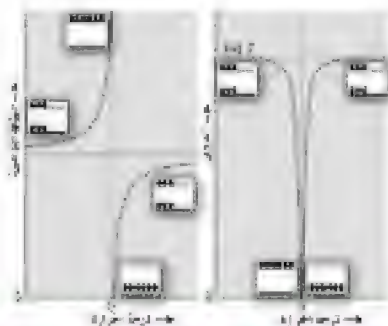
لاحظ كيف أنه بالقرب درجة الحرارة إلى الصفر من تحت ، أي من الجهة السالبة (100 K - ثم 200 K - ثم 100 K - الخ) ، فإن كل أفراد السكان تقريباً يتقلون إلى حالة الطاقة الأعلى. وفي الحقيقة فإنه عند أقرب قيمة سالبة إلى الصفر يكون الكل موجوداً في الحالة الأعلى طاقة، وعند أقرب قيمة موجبة إلى الصفر يكون الكل موجوداً في الحالة الأدنى طاقة. وكما قد رأينا أن في حال ارتفاع درجة الحرارة من الصفر إلى ما لا نهاية ، فإن الهجرة تحدث من الأدنى طاقة إلى الأعلى حتى تصبح الحالات متساويتين في أعداد سكانها. ولكن ينقص درجة الحرارة من الصفر إلى سالب ما لا نهاية والهجرة تكون من الحالة الأعلى طاقة إلى حالة الخمود ، وتصبح الحالات مرة أخرى متساويتان في أعداد سكانها عند درجة سالب ما لا نهاية.

كما قد رأينا في الفصل الأول أن مقلوب درجة الحرارة T ، ونعني بذلك على وجه التحديد $1/T = \beta$ ، هو مقياس طبيعي لدرجة الحرارة أكثر من T نفسها. وأن الفرقة البشرية بعدم فهمي لا تتضح جلية حينما نرسم الطاقة مقابل β كما في الشكل رقم (٥.٢) ، عوضاً عن أن نرسمها مقابل T كما في الشكل رقم (٥.١) ، حيث نحظى بمحتى أثير وواقى بدلاً من تلك القفزة غير الرملية ولا الزبحة عند $T = 0$ في الشكل رقم (٥.٢) . وعليك أن تلاحظ أيضاً ذلك الاستداء الطويل للقيمة β عند قيم عالية

YTB

1000

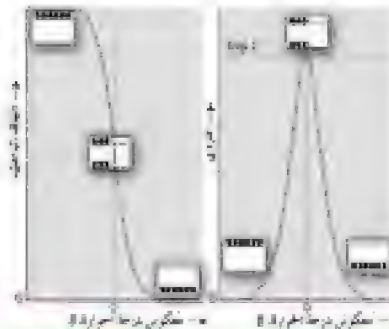
منها، أي امتثال لدرجات الحرارة المنخفضة جداً، وبهذه أذا يكون مقابلاً وجود مجال واسع للكثير من الفيزياء الجذرية بالاعتماد بالقرب T إلى الصفر. ولكن عند غلفت بنا T غير الملائمة بدلاً من 0 الملائمة، نكون قادرون على فهم ذلك ما.



1. 2014-2015-2016-2017-2018-2019-2020-2021-2022-2023-2024-2025-2026-2027-2028-2029-2030-2031-2032-2033-2034-2035-2036-2037-2038-2039-2040-2041-2042-2043-2044-2045-2046-2047-2048-2049-2050-2051-2052-2053-2054-2055-2056-2057-2058-2059-2060-2061-2062-2063-2064-2065-2066-2067-2068-2069-2070-2071-2072-2073-2074-2075-2076-2077-2078-2079-2080-2081-2082-2083-2084-2085-2086-2087-2088-2089-2090-2091-2092-2093-2094-2095-2096-2097-2098-2099-2100-2101-2102-2103-2104-2105-2106-2107-2108-2109-2110-2111-2112-2113-2114-2115-2116-2117-2118-2119-2120-2121-2122-2123-2124-2125-2126-2127-2128-2129-2130-2131-2132-2133-2134-2135-2136-2137-2138-2139-2140-2141-2142-2143-2144-2145-2146-2147-2148-2149-2150-2151-2152-2153-2154-2155-2156-2157-2158-2159-2160-2161-2162-2163-2164-2165-2166-2167-2168-2169-2170-2171-2172-2173-2174-2175-2176-2177-2178-2179-2180-2181-2182-2183-2184-2185-2186-2187-2188-2189-2190-2191-2192-2193-2194-2195-2196-2197-2198-2199-2200-2201-2202-2203-2204-2205-2206-2207-2208-2209-2210-2211-2212-2213-2214-2215-2216-2217-2218-2219-2220-2221-2222-2223-2224-2225-2226-2227-2228-2229-2230-2231-2232-2233-2234-2235-2236-2237-2238-2239-2240-2241-2242-2243-2244-2245-2246-2247-2248-2249-2250-2251-2252-2253-2254-2255-2256-2257-2258-2259-2260-2261-2262-2263-2264-2265-2266-2267-2268-2269-2270-2271-2272-2273-2274-2275-2276-2277-2278-2279-2280-2281-2282-2283-2284-2285-2286-2287-2288-2289-2290-2291-2292-2293-2294-2295-2296-2297-2298-2299-2300-2301-2302-2303-2304-2305-2306-2307-2308-2309-2310-2311-2312-2313-2314-2315-2316-2317-2318-2319-2320-2321-2322-2323-2324-2325-2326-2327-2328-2329-2330-2331-2332-2333-2334-2335-2336-2337-2338-2339-2340-2341-2342-2343-2344-2345-2346-2347-2348-2349-2350-2351-2352-2353-2354-2355-2356-2357-2358-2359-2360-2361-2362-2363-2364-2365-2366-2367-2368-2369-2370-2371-2372-2373-2374-2375-2376-2377-2378-2379-2380-2381-2382-2383-2384-2385-2386-2387-2388-2389-2390-2391-2392-2393-2394-2395-2396-2397-2398-2399-2400-2401-2402-2403-2404-2405-2406-2407-2408-2409-2410-2411-2412-2413-2414-2415-2416-2417-2418-2419-2420-2421-2422-2423-2424-2425-2426-2427-2428-2429-2430-2431-2432-2433-2434-2435-2436-2437-2438-2439-2440-2441-2442-2443-2444-2445-2446-2447-2448-2449-2450-2451-2452-2453-2454-2455-2456-2457-2458-2459-2460-2461-2462-2463-2464-2465-2466-2467-2468-2469-2470-2471-2472-2473-2474-2475-2476-2477-2478-2479-2480-2481-2482-2483-2484-2485-2486-2487-2488-2489-2490-2491-2492-2493-2494-2495-2496-2497-2498-2499-2500-2501-2502-2503-2504-2505-2506-2507-2508-2509-2510-2511-2512-2513-2514-2515-2516-2517-2518-2519-2520-2521-2522-2523-2524-2525-2526-2527-2528-2529-2530-2531-2532-2533-2534-2535-2536-2537-2538-2539-2540-2541-2542-2543-2544-2545-2546-2547-2548-2549-2550-2551-2552-2553-2554-2555-2556-2557-2558-2559-2560-2561-2562-2563-2564-2565-2566-2567-2568-2569-2570-2571-2572-2573-2574-2575-2576-2577-2578-2579-2580-2581-2582-2583-2584-2585-2586-2587-2588-2589-2590-2591-2592-2593-2594-2595-2596-2597-2598-2599-2600-2601-2602-2603-2604-2605-2606-2607-2608-2609-2610-2611-2612-2613-2614-2615-2616-2617-2618-2619-2620-2621-2622-2623-2624-2625-2626-2627-2628-2629-2630-2631-2632-2633-2634-2635-2636-2637-2638-2639-2640-2641-2642-2643-2644-2645-2646-2647-2648-2649-2650-2651-2652-2653-2654-2655-2656-2657-2658-2659-2660-2661-2662-2663-2664-2665-2666-2667-2668-2669-2670-2671-2672-2673-2674-2675-2676-2677-2678-2679-2680-2681-2682-2683-2684-2685-2686-2687-2688-2689-2690-2691-2692-2693-2694-2695-2696-2697-2698-2699-2700-2701-2702-2703-2704-2705-2706-2707-2708-2709-2710-2711-2712-2713-2714-2715-2716-2717-2718-2719-2720-2721-2722-2723-2724-2725-2726-2727-2728-2729-2730-2731-2732-2733-2734-2735-2736-2737-2738-2739-2740-2741-2742-2743-2744-2745-2746-2747-2748-2749-2750-2751-2752-2753-2754-2755-2756-2757-2758-2759-2760-2761-2762-2763-2764-2765-2766-2767-2768-2769-2770-2771-2772-2773-2774-2775-2776-2777-2778-2779-2780-2781-2782-2783-2784-2785-2786-2787-2788-2789-2790-2791-2792-2793-2794-2795-2796-2797-2798-2799-2800-2801-2802-2803-2804-2805-2806-2807-2808-2809-2810-2811-2812-2813-2814-2815-2816-2817-2818-2819-2820-2821-2822-2823-2824-2825-2826-2827-2828-2829-2830-283

لو كان بإمكاننا اختراع نظام يتضمن عدداً من الإلكترونات بالاتجاه الرفع في الطاقة (٦) أكثر من عددها بالاتجاه النخفض في الطاقة (٥)، فإنه يمكن بذلك، ومن خلال توزيع بولتزمان، أن نشد هذا النظام إلى درجة حرارة سالبة. ولعلنا قلنا أيضاً أن يكون فيه عدد الإلكترونات ذات الغزل الرفع (٦) خمسة أضعاف عدد الإلكترونات ذات الغزل النخفض (٥) فإن درجة الحرارة ستكون $300\text{ K} -$ ، وذلك

نفس التباعد في الطاقة كما افترضنا في المثلثة السابقة. وإذا ما جعلنا النسبة ١٧ إلى ١،
 فستكون الدرجة 200 K. وهكذا، وعقياً أن نلاحظ أن إمكانية إيجاد نظام عند
 درجات شديدة الانخفاض لأي تلك الأقرب إلى سالب ما لا نهاية) هو الأسهل وذلك
 لأنها تمكس قدرأ طفيفاً من عدم التبادل في أعداد الإلكترونات التي تنزل بالانخفاض
 المتعاقبين، في الوقت الذي يكون فيه عدم التبادل كبيراً عند درجة حرارة تحت العفر
 بتقدير قليل، فلو كانت درجة الحرارة 1 000 000 K، فالنسبة لن تكون إلا 0001 إلى 1،
 أي يعبر في يساري 0.001% فقط.



١٥٥ [١] [٢] [٣] [٤] [٥] [٦] [٧] [٨] [٩] [١٠] [١١] [١٢] [١٣] [١٤] [١٥] [١٦] [١٧] [١٨] [١٩] [٢٠] [٢١] [٢٢] [٢٣] [٢٤] [٢٥] [٢٦] [٢٧] [٢٨] [٢٩] [٣٠] [٣١] [٣٢] [٣٣] [٣٤] [٣٥] [٣٦] [٣٧] [٣٨] [٣٩] [٤٠] [٤١] [٤٢] [٤٣] [٤٤] [٤٥] [٤٦] [٤٧] [٤٨] [٤٩] [٥٠] [٥١] [٥٢] [٥٣] [٥٤] [٥٥] [٥٦] [٥٧] [٥٨] [٥٩] [٦٠] [٦١] [٦٢] [٦٣] [٦٤] [٦٥] [٦٦] [٦٧] [٦٨] [٦٩] [٧٠] [٧١] [٧٢] [٧٣] [٧٤] [٧٥] [٧٦] [٧٧] [٧٨] [٧٩] [٨٠] [٨١] [٨٢] [٨٣] [٨٤] [٨٥] [٨٦] [٨٧] [٨٨] [٨٩] [٩٠] [٩١] [٩٢] [٩٣] [٩٤] [٩٥] [٩٦] [٩٧] [٩٨] [٩٩] [١٠٠]

يقضي الإحصاء في هذه التغيرات في توزيع سكان المستويات. ولذلك فإنه في
 الوقت الذي تتغير فيه كمية 5 (بوحدة مناسبة) من صفر إلى 100 بارتراف T من
 الصفر إلى ما لا نهاية، فإنها تدفع نفس الشيء. بالانخفاض T من الصفر إلى سالب ما لا
 نهاية وهكذا نجد أثناء وعلى أي من جانبي العفر. نعرف بدقة الحالة التي يكون

عليها كل الإلكترون (لوق الصفير مباشرة يتخذ الحالة \downarrow ولتحت الصفير مباشرة يتخذ الحالة \uparrow)، وبذلك فإن 2×10^{23} ويكون عدد الإلكترونات ذات الاتجاه \downarrow وذات الاتجاه \uparrow متساوي عند أي من الطرفين الثلاثين، ولذلك تتساوى قسمة الحصول على إلكترون من أي من النوعين في أي اختبار عشوائي. وينبغي علينا أن نأمل ملياً في هذه القيم بدلالة 10 عوضاً عن 1 .

المثال الكبير هو ما إذا كان يمكن تحقيق معكوس التعداد عند التوازن الحراري (التي معكوس تعداد بولتزمان) الجواب هو نعم يمكن ذلك، ولكن ليس بطرق ثرموديناميكية. تتوالى أنواع من الطرق التجريبية لإحداث ما يعرف بالاستقطاب *polarizing* تجمع من الإلكترونات أو الفوتونات النووية بواسطة نبضات من الطاقة ذات تردد الراديو *radiofrequency energy* ويوجد الآن تصميم تستعمله يوماً يستطيع من درجة الحرارة السالبة؛ إنه الليزر. المبدأ الأساسي لليزر هو التجميع أعداد هائلة من الفوتونات أو الجزيئات في حالة متطابقة، ومن ثم تحويلها وحملها لتتخلص من طاقتها بشكل جماعي متضافر. يمكن النظر إلى ما ذكرناه أنها حالات للإلكترون من النوع \downarrow أو النوع \uparrow على أنها نظائر أو محاللات للفوتونات أو الجزيئات ذات مستويات الطاقة المنخفضة أو المرتفعة في مادة الليزر، ومعكوس الأعداد (السكان) التي يعتمد عليها تأثير الليزر هو انعكاس لدرجة حرارة مطلقة سالبة. إن كل الأجهزة التي نستخدم في بيوثا والقرود بالليزر، مثل القرص المشع CD أو الذي في دي DVD ، تؤدي عملاً عند درجة حرارة تحت الصفر.

ونطبق، في الحقيقة، مفهوم درجة الحرارة السالبة أثناء الممارسة، على الأنظمة التي تحوز مستويين من مستويات الطاقة فقط، وتحقيق توزيع لسكان (أفراد العينة) على ثلاثة أو أكثر من مستويات الطاقة. التي يمكن التعبير عنها كتوزيع ليونلتمان عند درجة حرارة تكون من الناحية الشكلية سالبة القيمة، أصعب بكثير ومعتلج بشكل

أكثر. ولوق ذلك، تأخذنا درجات الحرارة السابقة إلى خارج نطاق الترموديناميك الكلاسيكي، والسبب هو أنها يجب أن توجد لها وسيلة، وهي لا تقوم لأكثر من فترات وجيزة ومع هذا فإنه بالإمكان - ومن الغير - التفكير في خواص النظام الترموديناميكية التي تكون درجات حرارتها شكلياً سالبة.

القانون الأول فقط ومتعاضد، ولا يعتمد على كيفية التوزيع على المستويات الموجودة، ولذلك فهي منطقة ذات درجة حرارة سالبة تكون الطاقة محفوظة، ويمكن تغيير الطاقة الداخلية بالمجاز شغل أو من خلال الاستغناء من فرق في درجة الحرارة.

القانون الثاني يبقى حياً، لأن تعريف الإنتروبي يبق حياً، غير أن مضاميه مختلفة، ولذلك، لو افترضنا أن الطاقة تتأثر نظاماً كحرارة عند درجة حرارة سالبة، فإن إنتروبي النظام حسب معادلة كلايوس يزيد: أي أن التغير في الطاقة سالب (لغلي 100 J) وكذلك درجة الحرارة سالبة (لتقل 200 K)، ولذلك لتصبحاً ستكون حتماً موجبة (ومقدار ذلك في هذه الحالة: $0.5 \text{ J/K} = -200 \text{ K} - 100 \text{ J}$). ويمكن لنا المهم هذه النتيجة على المستوى الجزئي من خلال التفكير في نظام ثنائي المستويات: لنفكر في معكوس عدد السكان (عدد أفراد العينة) ذي الطاقة العالية والإنتروبي المنخفض، وهو يفقد بعض طاقته ويعود السكان إلى التناوبي، أي أن الإنتروبي يزداد كلما فقدت الطاقة. ونلاحظ لو أن الطاقة دخلت كحرارة إلى نظام درجة حرارته سالبة، فإن إنتروبي النظام ينخفض (إذا ما كانت هذه الطاقة 100 J ودرجة الحرارة 200 K)، فالتغير في الإنتروبي هو $0.5 \text{ J/K} = -200 \text{ K} - 100 \text{ J}$. في هذه الحالة نذهب الحالة المرتفعة مزدوجة كثيراً كلما فاضت الطاقة نحو الداخل، ولذلك يتحرك السكان نحو كثير من عدم التعادل، ومنه إلى وضع يكون فيه كل السكان في الحالة الأعلى في الطاقة والإنتروبي يكون قريباً من الصفر.

القانون الثاني هو الذي يأخذ بالاعتبار "تبريد" نظام درجة حرارته سالبة. نفترض أن النظام يفقد حرارة؛ سيزداد إنتروبي النظام (كما قد رأينا قبل قليل). ولو دخلت الطاقة إلى النظام ودرجة حرارته موجبة فإن إنتروبي النظام سيزداد هو الآخر. ولذلك فعندما تتغير الحرارة من منطقة درجة حرارتها سالبة، إلى منطقة درجة حرارتها "طبيعية" موجبة، فإن الإنتروبي الإجمالي يزداد. وما أن تتساوى أعداد السكان للنظام الأول حتى تكون قانونين على التماثل مع على أن درجة حرارته عالية بالنسبة، أي درجة حرارة قريبة من اللانهاية. ومن هذه النقطة وما يليها يكون بين درجة نظام موقوف حار جداً، في حالة تماس مع نظام بارد، ويتدفق الحرارة من الأول إلى الثاني يستمر الإنتروبي بالازدياد. وباختصار فإن القانون الثاني يقول إنه سيوجد انتقال تلقائي للحرارة من نظام درجة حرارته سالبة إلى نظام درجة حرارته موجبة في حالة تماس مع، وهذه العملية مستمرة حتى تتساوى درجة الحرارة. الفرق الوحيد بين هذا التماس والتفاس التقليدي هو في أنه حينما تكون درجة حرارة أحد النظامين سالبة، فإن الحرارة ستتدفق من النظام الذي تكون درجة حرارته أدنى (سالبة)، إلى النظام الذي تكون درجة حرارته أعلى (موجبة).

وبذا ما كانت درجة حرارة النظامين سالبتين، فإن الحرارة ستتدفق من الذي درجة حرارته أعلى (أقل سالبة)، إلى الذي درجة حرارته أدنى (أكثر سالبة). ومن أجل فهم هذه النتيجة، نفترض أن نظاماً درجة حرارته 100 K - يفقد حرارة قدرها 100 J ، عندئذ سيحدث تغير في الإنتروبي قدره 1 J K^{-1} $(100 \text{ J}) / (100 \text{ K})$. ولو أعطيت نفس هذه الحرارة للنظام درجة حرارته 200 K ، عندئذ سيحدث نتيجة لذلك نقص في الإنتروبي، ومتداو هذا النقص هو 0.5 J K^{-1} $(100 \text{ J}) / (200 \text{ K})$. ولذلك، فإن التغير الإجمالي للإنتروبي النظامين سيكون 0.5 J K^{-1} وانتقال الحرارة من

النظام الذي درجة حرارته 200 K - (درجة الحرارة الأعلى) إلى النظام الذي درجة حرارته 200 K - (درجة الحرارة الأقل) هو انتقال تلقائي.

ما زالت كفاءة الآلة الحرارية، والتي هي ناتج مباشر للقانون الثاني، تُعرّف حسب معادلة كارنوت التي وردت في الفصل الثالث^(١)، ولكن إذا كانت درجة حرارة المستودع البارد سالبة، لكفاءة الآلة يمكن أن تكون أكبر من 1. فعلى سبيل المثال، إذا كانت درجة حرارة المستودع الحار 300 K والصرف البارد 200 K ، عندئذٍ ستجد أن الكفاءة تساوي 1.5 : أي يمكن لنا أن نتوقع الحصول على شغل من المحرك بفوق الحرارة التي أُمددنا بها المصدر الحار. هذه الزيادة في الطاقة جاءت في الحقيقة من الصرف البارد، والسبب، كما رأينا، هو أن أخذ حرارة من مصغر درجة حرارته سالبة يزيد من إنتروبي هذا المصدر^(٢). ويعني من المعاني، فإنه كلمة تهاوت مكونات العينة، أي السكان، عائدة إلى التناوب، فإن الطاقة الصغرة تساهم في الشغل الذي تنتجه الآلة.

وإذا ما كان كل من مصغر حرارة الآلة الحرارية، ومصدرها على درجة حرارة سالبة، فإن الكفاءة ستكون أقل من 1. والشغل المنجز هو تحويل الطاقة المأخوذة كحرارة من الصرف الأقل سالبة الأسفل.

$$\eta = 1 - T_{\text{cold}} / T_{\text{hot}}$$

التي هي: $\eta = 1 - T_{\text{cold}} / T_{\text{hot}}$ حيث T_{hot} و T_{cold} هما درجة الحرارة المطلقة للمستودع الحار والصرف البارد على التوالي. $T_{\text{hot}} = 300\text{ K}$ و $T_{\text{cold}} = 200\text{ K}$ ، $\eta = 1 - 200 / 300 = 0.33$ ، أي أن الكفاءة هي 33%. $T_{\text{hot}} = 300\text{ K}$ و $T_{\text{cold}} = -200\text{ K}$ ، $\eta = 1 - (-200) / 300 = 1.67$ ، أي أن الكفاءة هي 167%. $T_{\text{hot}} = -300\text{ K}$ و $T_{\text{cold}} = -200\text{ K}$ ، $\eta = 1 - (-200) / (-300) = 0.67$ ، أي أن الكفاءة هي 67%.

(1) See, for example, (Halliday, Resnick, and Walker, 1997) or (Tipler, 1999).
(2) $\Delta S = Q_{\text{cold}} / T_{\text{cold}} = 100\text{ J} / (-200\text{ K}) = -0.5\text{ J/K}$

يحتاج القانون الثالث إلى تعديل طفيف وذلك على ضوء الانقطاع (عدم الاستمرارية *discontinuity*) في الخواص الحرارية أثناء العبور خلال $T = 0$. فعلى الجانب "الطبيعي" من العنصر - وعلى الجانب الآخر منه - يجب تطبيق تغيير القانون ليصبح ليبدأ وعلى التوالي كما يلي:

يستعمل **شبه** أي نظام إلى العنصر عبر عدة خطوات من الدورات.

ويستعمل **تسلسل** أي نظام إلى العنصر عبر عدة خطوات من الدورات.

وهو ما أشك في أن يعني محاكاة أحدهما!

الخاتمة

نحن الآن في نهاية رحلتنا لقد رأينا أن علم الترموديناميك، وهو علم دراسة تحولات الطاقة، موضوع عظيم الاتساع، وعليه يبني العديد من القاهيم الأكثر شوعاً في حياتنا، وعلى حثوته يتم تفسيرها وتوضيحها، مثل درجة الحرارة والطاقة. كما رأينا أنه يتشك من الكثير عن قياسات خواص مواد غريبة ومحسوسة *معلقة* *الطاقة*، وأن التفسير الجزيئي للقاهيم يثري فهمنا لها.

يقدم كل قانون من الثلاثة قوانين الأول خاصية ترموديناميكية يبني عليها صرح علم الترموديناميك. لمفهوم درجة الحرارة يقدمه لنا القانون الصفري، ومفهوم الطاقة الداخلية يقدمه لنا القانون الأول، ومفهوم الإنتروبي يقدمه لنا القانون الثاني. يوضع القانون الأول حدوداً للتغيرات الممكنة في الكون: إنها فقط تلك التي تحفظ الطاقة. يبين القانون الثاني أن من هذه التغيرات يكون تلقائياً، أي لديه الميل لحدوث دون أن يحتاج إلى شغل منا بمره على ذلك. ويضع القانون الثالث كلاً من الصيغيات الجزئية والتحريرية لعلم الترموديناميك في يوقفة واحدة، ويجعلهما بحالة توافق، إنه يوحد فيما بين التبرين.

ما حشيت التطرق إليه يقع في لطاقين يتبعان من عائلات ولطائر ترموديناميكية فلم ألتطرق لعالم الترموديناميك غير المتوازن الذي عتد غير حالة التوازن الذي ما زال

عالم غير آمن، حيث تمت محاولات لاستحقاق القوانين خاصة بالمرعة التي تُنتج بها عملية ما عُرفاً عن الإنتروبي حواء حذوتها كما لم تنطوق إلى اللغات أو النظائر المتحركة لتعادة وغير القهومة في مجال نظرية المعلومات، حيث تكون محتويات الرسالة لصيقة بالتمزيق الإحصائي للإنتروبي ولم تُعرض أيضاً لظواهر أخرى يتجعدا الآخرون مركزية لهم أعدل للبرموديناميك، مثل أن لوتينه، والثقات الثاني، هي إحصائية بطبيعتها وبذلك اعتبروا بالاحتمالات الحقيقية حينما تتقلب التغيرات نحو ترتيبات متاحة ما صيوت إلى تمثيله هوأب المقاهيم، تلك المقاهيم التي تشقت الآلة البخارية عنها، ولكن امتدت لتطوّر إنكشاف أفكارها حقيقة إن هذه الحقيقة المتشعبة من القوانين تسير الكون، وتلامس ونضج كل شيء تعرفه.

قراءات إضافية

إذا كنت ترغب في المتني أكثر في أي من الموضوعات التي تطرقنا إليها فإليك بعضاً من الاقتراحات:

- كُتبت عن حفظ الطاقة وعن مفهوم الإنتروبي بمستوى مقارب لما هو هنا ولكن يتطور كمي أقل وكان ذلك في كتابي:

Galileo's Finger: The Ten Great Ideas of Science (Oxford University Press, 2003).

كما حاولت عرض مفاهيم القانون الثاني ومضامينه، بطريقة أغلب ما تكون تصويرية غير اختراع كون منبهر جداً ترى فيه كل ذرة من الذرات. وكان ذلك في كتابي:

The Second Law (W. H. Freeman & Co., 1997).

وتوجد تفسيرات أكثر حداثة في كتابي المختلفة. وشريك حسب التعيد في هذه الكتب هي:

1. *Chemical Principles: The Quest for Insight* (with Lorena Jones, W. H. Freeman & Co., 2008).
2. *Elements of Physical Chemistry*, (with Julio de Paula, Oxford University Press and W. H. Freeman & Co., 2006).
3. *Physical Chemistry*, (with Julio de Paula, Oxford University Press, 2006).

- وبالطبع لقد كتب ألفرون حول هذه القوانين ببراعة. ويمكنك أن تلجأ إلى أكثر الأعمال مؤلفة وهي:

1. *The Theory Thermodynamics*, by J. R. Waldram (Cambridge University Press, 1985).
2. *Applications of Thermodynamics*, by H. D. Wood (Addison-Wiley, 1992).

3. *Entropy Analysis*, by N. C. Craig (NCH, 1992).
 4. *Entropy in Relation to Incomplete Knowledge*, by E. T. Denbigh and J. C. Denbigh (Cambridge University Press, 1985).
- Statistical Mechanics: A generic Introduction for Chemistry, by R. Wilens (Cambridge University Press, 2002).

فهرس الرموز والوحدات

١٠	K كالفرن	٦٩	A طاقة كهربائية
١٢	kg كيلوغرام	٧٢	$\beta = \frac{1}{\alpha T}$
٢٠	m الكتلة	٦٦	c معامل الأداء
١٣	m متر	٣٣	C السعة الحرارية
٣١	p الضغط	٥٧	D تساوي الطاقة
٥٢	q الطاقة المتوفرة كحرارة	٣١	$\Delta X = X_{\text{بعد}} - X_{\text{قبل}}$
٤٨، ٣٩	S الإلكتروني	١٦	E الطاقة
١٥	s ثانية	٤٦	G الكثافة
٩	T درجة الحرارة	٢٠	g تسارع سقوط الحر
٢٢	U الطاقة الداخلية	٧١	G طاقة جيس
٥٠	W وات	٣٦	H الإنثالبي
٥٦	W وزن الترتيب	١٣	J جول
٦٤	w الطاقة المتوفرة كسائل	١١	k ثابت بولتزمان

كشاف الموضوعات

إثري ٥٥-٥٧، ٥٩، ٦٠

مطلق ٦٤، ٦٥

وعدم الانقسام ٥٦، ٥٧، ٦١، ٦٣،

٧٢، ٨٠، ٩١

انتقال طوري ٨٥، ٨٨

إثالي ٢٢، ٢٤، ٢٧، ٧٥، ٧٦،

٨٢، ٨٣، ٨٦

إثالي الانصهار ٢٦

إثالي التبخر ٢٦

انصهار ٨٦

كدة الاحتراق الداخلي ٧٢

كدة بخارية ٧٢

تجريد ٤٤، ٧٢

المحيط ١، ٢، ٢٤، ٢٩، ٣٢، ٣٦،

٤٦، ٤٧، ٤٩، ٥٠، ٥٤، ٥٨، ٦٩

- ٧٢، ٧٣، ٧٧، ٧٨، ٩٥، ١١١

١

احتراق ٣١، ٣٣-٣٥، ٧٢، ٨٢، ٨٢

أحماض - ثرموديناميك ٦، ٤، ٥،

٩، ١٠، ١٩، ٢٠، ٢٢، ٢٤، ٢٦،

٢٨، ٣٠، ٣٣، ٣٥، ٣٧، ٤١، ٤٣،

٤٨، ٥٨، ٦٤، ٧٥، ٧٨، ٩٥، ٩٦،

١١٠، ١٠٢

أديوسين، ثاني فوسفات ١٠

أديوسين، ثالث فوسفات ٨٩، ٩٠

استخلاص، فو ٤٤

إعادة عنقية ٤٨، ٧٥ - ٧٧، ٨١ -

٨٢

أديوسين، حمض ٧٢، ٨٨ - ٩٠

إثري، التغير في ٥٦ - ٥٨



تيريد إلى درجات منخفضة ٩٧

تحميد ٨، ٩، ١٤، ٥٤، ٥٥، ٨٥، ٨٨

تفويض ثيرموديناميكي ٨

تفويض راتكين ٩

تسارع السقوط الحر ٦٠

تسامي ٨٨

تعقيد النسب ٧٧

تغير يمكن الظهور ٦٦

تفسير جزئي للحركة ٣٠

خرابة ٢٠، ٢٣، ٢٤

طاقة متمهزات ٧٨ - ٨٤، ٩٥

منطق ٥، ٦٥

شغل ٦٤، ٧٦

تقليدي / كلاسيكي، ثيرموديناميك ٩

١٠، ٦٣، ٩٦، ١١٠

تكتف ٨٨

للقائي ٤٨

تغير ٦١، ٧٧، ٧٩، ٨٠

عملية ٧٠، ٨١، ٨٤

عملية ثابت الضغط ٨٤

عملية ثابت الحجم ٨٤

للال وقوانين الحفظ ٤١

بالوعة ٤٥، ٤٦

نظر فائق التسخين ٤٦

بروانث ٢٦، ٧٣، ٨٨، ٩٠٠

بطارية ٢١، ٩٣، ٩٤

بطارية حبة ٨٥، ٩٣

بطارية كهروكيميائية ٢١، ٩٣

بطارية لادغة ٩٤

بقاء، للال و ٤، ٢٢، ٤١، ٤٦

بلاستيك، زيم ٦٥

بوليميدان، ل ١٠، ١١

بوليميدان، توزيع ٦١، ١٢، ١٥، ٣٦،

١٠٤، ١٢

بوليميدان، ثابت ١٢، ١٥، ١٤

بوليميدان، صيغة ٦٤، ٦٥، ١٠٥

بيتا ١٦، ٧٤



تابع الحالة ٢٤

نيسر ٣٦، ٨٦، ٨٨

تلكه، معامل ١٠٢

توازن ٦١، ٩١

توزيع ماكسويل ويولترمان ١٦

توازن ميكانيكي ١، ٦، ٢٢

توازن حراري ٥، ٩، ١٧، ٢٢

حالة بخور ٦٥

حرارة ٢٦، ٢٤، ٢٦

حرارة كذبة ٣٦

حركة أبدية ٢٦

حسابي، نهوض

حيوية، تحويلات الطاقة ٨٥

ثابت الحجم، عملية تلقائية ٨٤

ثابت الضغط، عملية تلقائية ٨٤

تلاجة ٤٩، ٥٠، ٦٩، ٧١

تخليج ٨، ٢٦، ٦٧، ٨٦، ١٠٢

تركيب ٢٩

لاحتل / بالي الترموس ٦٦

تخليج جاف ٨٨

ثيرموديناميك التوازن

ثيرموستات ايزان حراري ٧

خاصية ٣

خاصية مكثفة ٣

خاصية محددة ٣

درجات حرارة منخفضة ٣٨، ٩٧، ١٠٠

درجة الحرارة ١٦

درجة الحرارة بدلالة الشغل ٥٢

درجة الحرارة الثلاثية ١٢، ١٠٥

درجة حرارة الغاز الكامل ٥٥، ١٠٣

درجة حرارة سالبة ١٠٧، ١٠٩، ١١١

جسيم في صندوق ٦٢، ٦٣

جول، جي بي ٢٢

جول ٢٠، ٧٤

دون، جي ٧٤



رابطه هيدروجينية ٦٨

فضله لثروني ٦٨

رقم قياسي لآلئى درجة حرارة ١٠٣



زوال القناتيسية ١٠٠



سخان ٢٢، ٣٠

سخان كعامل ٣٠

سرعة، متوسط ١٦

مقياس طبيعي ١٠٦

سعة حرارة ٤٠

الاعتماد على درجة حرارة ٢٣، ١٢

سنو، سي بي

سيلزيوس، ١٤، ١٥، ٥٢، ٥٤

سيلزيوس، تدرج ٥٤



شغل

القدرة على إنتاج ٢٠

أقصى كعكسي ٣٢

طبيعته الجزئية ٢٧ - ٢٩

شغل أقصى ٣٢



صلب متعدد المستويات ١٠٢



ضريبة حرارة ٧٥، ٧٧

منطق، تفسير جزئي ٤٠، ٨٤



طاقة

نوعية

كمية ١١

طاقة حرة ٨٠، ٨٧

طاقة داخلية ٧٩

اعتمادها على درجة الحرارة ٩٢ ، ٩٣	تفاعل كيميائي ٩٣ ، ١٠٢
كثافة كلية ٤٠ ، ٨٠	مزج ٩٢
طبقة الصقيع ٥٣ ، ٨٨	انتقال طوري ٨٥
طعام ٤٥ ، ٧١ ، ٧٣ ، ٨٥ ، ٩١	اعتماد على درجة الحرارة ٩٢ ، ٩٣
طور ٨٥	طبيعة جزئية
طومسون، ديليو ٤٧	غزل ٩٨
	غزل إلكتروني ١٠٤
	غزلات مستطيلة ١٠٩
	غليان ٨٥
عدد السكان التسيي ١١ ، ٦٦ ، ١٠٦ ،	
١١٠ ، ١١١	
عملية طبيعية ١١١	
عملية عكسية ٣١ ، ٨٠	ذائقة، توصيلية ٩٧
عملية غير دائرية ٤٧	ذائقة، ميوحة ٩٧
	فضلة الأتردي ٦٦ - ٦٨
	لهزنهايت، دال ٨ ، ١٥ ، ٥٣
	لهزنهايت، تلرديج ٨ ، ١٤
	عند درجات حرارة سالبة ١٠٧ ،
	١٠٩ - ١٦٢
غاز كامل أمثالي ١٥ ، ٥٥ ، ١٠٢	
انعدام وجوده	
غازولين، حرق ٢٥ ، ٨٢	
غيس، جي، ديليو ٨٢	
غيس، طائفة ٨٢ - ٨٨	

قانون، الأول، ١، ١٩	كاربوت، ٤٥
قانون، الثالث، ٩٥، ٩٦، ٩٨	محرك حراري، ٥٢
الانثروبي عند الصفر المطلق، ٦٤	كلانيوس، ر، ٤٨
قانون، الثاني، ٤٣، ٤٤، ٤٧	كلانيوس، تعريف، ٥٦، ٦٣، ٦٥
تعريف كلانيوس، ٥٦، ٦٣، ٦٥	كلانيوس، صيغة، ٤٩، ٥٠
تعريف الانثروبي، ٩٦، ١١٠	كمية الطاقة، ١٩، ٤٤، ٥٧
تعريف كالفن، ٤٧	كون، ١، ٢
عند درجات حرارة سالبة	كيميائي، توازن، ٩١، ٩٢
قانون، الصغرى، ١، ٣، ٥، ٦	كيميائي، ٩١
كفكرة مستقبليّة / تالية	ميكانيكي، ٤، ٥
قانون حفظ الطاقة، ١٩، ٧٨	حراري، ٥
قوة، ٥٧	

J

ك

ليزر، ٦٠٩

ك

كاربوت، س، ٤٥	كاف، ٤٥
كاربوت، كفاءة، ٥٢	مثيل المعطس، ٥٦، ٦٩
عند درجة حرارة سالبة	مثيل الوزن، ٩١
كالفن، ٤٧	محرك حراري، ٥٢
لورد، ٤٧	كفاءة، ٤٦
تدريج، ٨، ٩	محيط، ١
تعريف	
كربون، أول أكسيد الصلب، ٦٧، ٨٨	
كفاءة، ٤٦	

نظام مفتوح ٦	مزج ٩٢
نظرية التموج والتبدد ٣٨	مستوى الطاقة ١١، ١٣، ١٥، ١٧،
نظرية المعلومات	٣٦، ٣٩، ٦٢، ٦٣، ١٠٤، ١٠٩،
نظرية تويتر ٤١	اتصال
نقطة ثلاثية ٥٤	مصدر ٤٧
نويتر، إي ٤١	مضخة حرارية ٧٠
نوعية الطاقة ٢٦	مطلق، إندوس ٦٤، ٩٦

٥

علمهولتز، هـ، فون ٧٨	مطلق، صفر ١٤، ٩٧
علمهولتز، طاقة ٧٨ - ٨١، ٩٥	انعدام العلاقة على ٩٧
تفسير جزئي ٤٠، ٨٤	معامل الأداء ٧١، ٩٥
هواء، مكيف ٣٧، ٤٥	ثلاجة ٥٠، ٦٩ - ٧١
هيليوم سائل ٩٧	مضخة حرارية ٧٠، ٧٢، ٧٣
	معامل التمدد الحراري ١٠٣
	مطلق، نظام ٢
	مكبس ٣
	مكتومة، إزالة للمعنطة ١٠٠، ١٠٢
	منفذ للحرارة ٧، ٥٢

٥

وات ٥٧
وزن الترتيب / التنظيم ٦٤

٥

نظام ١
نظام معزول ٢